

## 明 細 書

## レーザー加工用保護シート及びレーザー加工品の製造方法

## 技術分野

- [0001] 本発明は、レーザー光の紫外吸収アブレーションにより被加工物を加工する際に使用するレーザー加工用保護シートに関する。また本発明は、シート材料、回路基板、半導体ウェハ、ガラス基板、セラミック基板、金属基板、半導体レーザー等の発光あるいは受光素子基板、MEMS基板、半導体パッケージ、布、皮、又は紙などの各種被加工物に、レーザー光の紫外吸収アブレーションにより切断、孔あけ、マーキング、溝加工、スクライビング加工、又はトリミング加工などの形状加工を施すことによって得られるレーザー加工品の製造方法に関する。

## 背景技術

- [0002] 最近の電気・電子機器の小型化等に伴って部品の小型化・高精細化が進んでいる。そのため、各種材料の外形加工についても、加工精度が $\pm 50 \mu\text{m}$ あるいはそれ以下の高精細・高精度化が求められてきている。しかしながら、従来のプレス加工等の打ち抜き加工では精度がせいぜい $\pm 100 \mu\text{m}$ 程度であり、近年の高精度化の要求には対応できなくなっている。また、各種材料の孔あけについても、高精細・高精度化が求められており、従来のドリルや金型による孔あけでは対応が不可能となってきた。
- [0003] 近年、その解決方法としてレーザー光を用いた各種材料の加工方法が注目されている。特に、熱ダメージが少なく、高精細の加工が可能であるレーザー光の紫外吸収アブレーションによる加工方法は、精密な外形加工方法や微細孔あけ方法として注目されている。
- [0004] 上記技術としては、例えば、被加工物のダイシング方法として、被加工物をダイシングシートに支持固定して、レーザー光線により被加工物をダイシングする方法が提案されている(特許文献1)。また、ウォーターマイクロジェットとレーザーを組み合わせる半導体ウェハをダイシングする方法も提案されている(特許文献2)。前記特許文献に記載のダイシングシートは、被加工物のレーザー光出射面側に設けられ、ダイシン

グ時及びその後の各工程で被加工物(レーザー加工品)を支持固定するために用いられるものである。

- [0005] ところで、レーザー光を用いた場合には、レーザー加工時に発生するカーボン等の分解物が被加工物の表面に付着するため、それを除去するデスミアといわれる後処理が必要となる。分解物の付着強度は、レーザー光のパワーに比例して強固となるため、レーザー光のパワーを高くすると後処理での分解物の除去が困難になるという問題があった。特に、被加工物の加工テーブル又は粘着シートに接する面側(レーザー光出射面側)は、被加工物の分解物のみならず、レーザー光照射による加工テーブル又は粘着シートの分解物が被加工物の表面に強固に付着する傾向にある。そのため、加工のスループット向上を妨げたり、切断や孔あけの信頼性を低下させてしまうという問題があった。

特許文献1:特開2002-343747号公報

特許文献2:特開2003-34780号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、レーザー光の紫外吸収アブレーションにより被加工物を加工する場合に、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することのできるレーザー加工用保護シートを提供することを目的とする。また本発明は、レーザー光の紫外吸収アブレーションにより被加工物を加工する際に、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制でき、かつ加工精度を高くすることのできるレーザー加工用保護シートを用いたレーザー加工品の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記レーザー加工用保護シート(以下、保護シートともいう)、及び保護シートを用いたレーザー加工品の製造方法により上記目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至った。
- [0008] すなわち、第1の本発明は、レーザー光の紫外吸収アブレーションにより被加工物を加工する際に、被加工物のレーザー光入射面側に設けられるレーザー加工用保護シートに関する。

- [0009] 保護シートは、レーザー光の紫外吸収アブレーションにより被加工物をレーザー加工する前に、被加工物のレーザー光入射面側（レーザー光照射面側）に積層され、アブレーションによって発生する分解物や飛散物から被加工物表面を保護するために用いられるものである。そして、保護シートはレーザー光の紫外吸収アブレーションにより被加工物と共に加工される。該保護シートを用いることにより、レーザー光照射部から発生した分解物が被加工物を被覆している保護シート表面に付着するため、被加工物表面に分解物が付着することを効果的に防止することができる。
- [0010] 前記保護シートは、レーザー光吸収領域における光透過率が50%未満であることが好ましい。光透過率が50%未満の保護シートを使用することにより、保護シートと被加工物との界面に分解物が侵入してその界面部分で分解物が付着することを効果的に防止することができる。その結果、レーザー加工後に被加工物から保護シートを容易に剥離できるだけでなく、被加工物のレーザー加工精度を向上させることができる。
- [0011] 前記保護シートを用いることにより、分解物による界面部分の汚染を抑制することができる理由としては、以下のように考えらる。保護シートのレーザー光吸収領域における光透過率が50%未満の場合には、保護シートのレーザーエネルギー利用効率が大きい被加工物よりも先に保護シートがレーザー光により侵食される。保護シートのレーザー光照射部が侵食された後に下層の被加工物が侵食されるが、被加工物の分解物は保護シートの侵食部分から外部に効率的に飛散されるため、保護シートと被加工物との界面部分の汚染を抑制できると考えられる。
- [0012] 前記保護シートのレーザー光吸収領域における光透過率は、40%以下であることが好ましく、さらに好ましくは30%以下、特に好ましくは0%である。前記光透過率が50%以上の場合には、光エネルギー吸収体である被加工物へのエネルギー伝達が増加し、保護シートがレーザー光により侵食される前に、保護シートを透過したレーザー光により被加工物の侵食が進行する傾向にある。その場合には、被加工物の侵食により生じた分解物の飛散経路がないため、保護シートと被加工物との間に分解物が入り込んで被加工物表面を汚染すると考えられる。つまり、保護シートがレーザーアブレーションで破断または穿孔されない限り、被加工物の分解時のガス圧が高

いため保護シートと被加工物との間にガス状分解物が滞留し、その分解物が被加工物表面を汚染することになる。前記のように被加工物表面が分解物によって汚染されると、被加工物をレーザー加工した後に、保護シートを被加工物から剥離することが困難になったり、後処理での分解物除去が困難になったり、被加工物の加工精度が低下する傾向にある。

[0013] 前記保護シートは、基材上に粘着剤層が設けられているものであることが好ましい。保護シートに粘着性を付与することにより、保護シートと被加工物との界面の密着性を向上させることができるため、分解物の界面への侵入を抑制することができ、その結果分解物による被加工物表面の汚染を抑制することが可能となる。

[0014] また、第1の本発明においては、前記基材が、芳香族系ポリマーを含有してなるものであることが好ましい。基材の形成材料として芳香族系ポリマーを用いることにより、レーザー光吸収領域における光透過率を小さくすることができ、保護シートのエッチング速度を大きくすることができる。

[0015] また、前記芳香族系ポリマーを構成する繰り返し単位中の芳香環の重量比は41重量%以上であることが好ましく、さらに好ましく50重量%以上である。芳香環の重量比が41重量%未満の場合には、レーザー光吸収領域における光透過率を十分に小さくすることができないため、保護シートのエッチング速度を十分に高めることが困難になる傾向にある。

[0016] 第2の本発明は、レーザー光の紫外吸収アブレーションにより被加工物を加工する際に使用するレーザー加工用保護シートであり、前記保護シートは、基材上に少なくとも粘着剤層が設けられているものであり、かつ基材のエッチング率(エッチング速度/エネルギーフルエンス)が $0.4[(\mu\text{m}/\text{pulse})/(\text{J}/\text{cm}^2)]$ 以上であることを特徴とするレーザー加工用保護シートに関する。

[0017] 基材のエッチング速度( $\mu\text{m}/\text{pulse}$ )を、使用するレーザーのエネルギーフルエンス( $\text{J}/\text{cm}^2$ )で割った値であるエッチング率は、基材のレーザー加工性の程度を示すものであり、該エッチング率が高いほどエッチングされやすいことを示す。前記エッチング率の算出方法は詳しくは実施例の記載による。

[0018] 第2の本発明においては、基材のエッチング率が0.4以上である保護シートを用い

ることにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる。その理由としては、以下のように考えらる。基材のエッチング率が0.4以上の場合には、基材のレーザーエネルギー利用効率が大きい被加工物よりも先に基材がレーザー光によりエッチングされる。保護シートのレーザー光照射部がエッチングされた後に下層の被加工物がエッチングされるが、被加工物の分解物は保護シートのエッチング部分から外部に効率的に飛散するため、保護シートと被加工物との界面部分に進入しにくくなり、その結果、被加工物表面の汚染を抑制できると考えられる。

[0019] 前記基材のエッチング率は、0.5以上であることが好ましく、さらに好ましくは0.6以上である。エッチング率が0.4未満の場合には、光エネルギー吸収体である被加工物へのエネルギー伝達が増加し、基材がレーザー光により十分にエッチングされる前に、保護シートを透過したレーザー光により被加工物のエッチングが進行する。そして、その場合には、被加工物のエッチングにより生じた分解物の飛散経路がないため、保護シートと被加工物との界面部分に分解物が入り込んで被加工物表面を汚染する恐れがある。前記のように被加工物表面が分解物によって汚染されると、被加工物をレーザー加工した後に、保護シートを被加工物から剥離することが困難になったり、後処理での分解物除去が困難になったり、被加工物の加工精度が低下する傾向にある。

[0020] 保護シートは、基材上に少なくとも粘着剤層が設けられているものである。保護シートに粘着性を付与することにより、保護シートと被加工物との界面の密着性を向上させることができるため、分解物の界面への侵入を抑制することができ、その結果分解物による被加工物表面の汚染を抑制することが可能となる。

[0021] 第2の本発明においては、前記基材が、芳香族系ポリマー又はシリコン系ゴムを含有してなるものであることが好ましい。基材の形成材料として芳香族系ポリマー又はシリコン系ゴムを用いることにより、基材のエッチング率を0.4以上に調整しやすくなる。

[0022] また、本発明は、被加工物のレーザー光入射面側に前記レーザー加工用保護シートを設置する工程(1)、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び被加工物を加工する工程(2)、レーザー加工用保護シートを加工後の被加工物から剥

離する工程(3)を含むレーザー加工品の製造方法に関する。

- [0023] 前記被加工物は、シート材料、回路基板、半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、金属基板、半導体レーザーの発光あるいは受光素子基板、MEMS基板、又は半導体パッケージであることが好ましい。また、前記加工は、被加工物を切断又は孔あけする加工であることが好ましい。
- [0024] 前記本発明の保護シートは、特に半導体ウエハをダイシングして半導体チップを製造する場合に好適に用いられる。
- [0025] 第3の本発明は、基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ使用する被加工物の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数に対する前記基材の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数(吸光係数比=レーザー加工用保護シートの基材の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数/使用する被加工物の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数)が1以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、前記被加工物のレーザー光入射面に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法、に関する。
- [0026] 第3の本発明の製造方法においては、使用する被加工物の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数に対する前記基材の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数(吸光係数比=保護シートの基材の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数/使用する被加工物の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数)が1以上である保護シートを選択して使用することが必要である。本発明者らは、吸光係数とレーザー加工性との間に相関関係があり、前記吸光係数比が1以上である保護シートを用いることにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができることを見出した。前記紫外領域波長 $\lambda$ は、355nmであることが好ましい。
- [0027] 吸光係数比は、保護シートの基材と使用する被加工物とのレーザー加工性に関して重要なパラメータである。ある波長における固体の吸光係数が小さいほど、光エネルギーの吸収は小さい。つまり、固体中での光吸収は、光の侵入長(固体表面からの有効距離:  $1/\text{吸光係数}$ )で起こり、吸光係数が小さい場合には、光の侵入長が長く

なるため体積当たりの蓄積エネルギーが小さくなる。そのため、吸光係数が小さい材料はレーザー加工されにくくなる。

[0028] 第3の本発明のように、吸光係数比が1以上である保護シートを用いることにより、被加工物におけるレーザー光の侵入長よりも基材におけるレーザー光の侵入長を短くすることができる。そのため、被加工物よりも基材における光エネルギーの吸収が大きくなり、よりレーザー加工されやすくなったと考えられる。

[0029] そして、前記吸光係数比が1以上の保護シートを使用することにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる理由としては、以下のように考えられる。吸光係数比が1以上である保護シートは、被加工物と同等又はそれ以上のレーザー加工性を有するため、被加工物と同時又は被加工物よりも先にレーザー光によりエッチングされる。そのため、被加工物の分解物は保護シートのエッチング部分から外部に効率的に飛散し、保護シートと被加工物との界面部分に進入しにくくなる。その結果、被加工物表面の汚染を効果的に抑制できると考えられる。

[0030] 前記吸光係数比は、1.5以上であることが好ましく、さらに好ましくは2以上である。吸光係数比が1未満の場合には、保護シートが切断されたり穿孔される前に被加工物のエッチングが進行する。その場合には、被加工物のエッチングにより生じた分解物の飛散経路がないため、保護シートと被加工物との界面部分に分解物が入り込んで被加工物表面を汚染する恐れがある。前記のように被加工物表面が分解物によって汚染されると、被加工物をレーザー加工した後に、保護シートを被加工物から剥離することが困難になったり、後処理での分解物除去が困難になったり、被加工物の加工精度が低下する傾向にある。

[0031] また、前記基材は、芳香族系ポリマー又はシリコン系ゴムを含有するものであることが好ましい。上記材料は、紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数が大きいいため、比較的容易に吸光係数比を1以上に調整することができる。

[0032] 第4の本発明は、基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ前記基材の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数が $20\text{cm}^{-1}$ 以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、金属系材料のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び金属系材

料を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の金属系材料から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法、に関する。

[0033] 特に、金属系材料を加工する場合、金属系材料の吸光係数を測定することは困難である。しかし、保護シートの基材の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数を $20\text{cm}^{-1}$ 以上にすることにより、分解物による金属系材料表面の汚染を効果的に抑制することができた。前記基材の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数は $50\text{cm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $80\text{cm}^{-1}$ 以上である。前記紫外領域波長 $\lambda$ は、 $355\text{nm}$ であることが好ましい。

[0034] 第5の本発明は、基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ使用する被加工物の密度に対する前記基材の密度(密度比=レーザー加工用保護シートの基材の密度/使用する被加工物の密度)が1以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、前記被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法、に関する。

[0035] 第5の本発明の製造方法においては、使用する被加工物の密度に対する前記基材の密度(密度比=レーザー加工用保護シートの基材の密度/使用する被加工物の密度)が1以上である保護シートを選択して使用することが必要である。本発明者らは、材料の密度とレーザー加工性との間に相関関係があり、密度が大きいほどアブレーションが生じやすく、レーザー加工性が高いことを見出した。そして、密度比が1以上である保護シートを選択して用いることにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができることを見出した。前記のように密度とレーザー加工性との間に相関関係が生じる理由は明らかではないが、密度が大きい材料は原子の充填率が高く、照射面積当たりでのレーザー光が原子に衝突する確率が高くなると考えられる。レーザー光の紫外吸収アブレーションとは、物質が光子を吸収して電子を励起し、それにより原子間の結合が切断される現象である。そのため、レーザー光の光子吸収断面積が大きい(つまり、密度が大きい)ほど、レーザー加工されやすくなると考えられる。



- [0036] また、前記密度比が1以上である保護シートを選択して使用することにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる理由としては、以下のよう  
に考えられる。密度比が1以上である保護シートは、被加工物と同等又はそれ以上の  
レーザー加工性を有するため、被加工物と同時又は被加工物よりも先にレーザー  
光によりエッチングされる。そのため、被加工物の分解物は保護シートのエッチング  
部分から外部に効率的に飛散し、保護シートと被加工物との界面部分に進入しにくく  
なる。その結果、被加工物表面の汚染を効果的に抑制できると考えられる。
- [0037] 前記密度比は、1. 1以上であることが好ましく、さらに好ましくは1. 4以上である。  
密度比が1未満の場合には、保護シートが切断されたり穿孔される前に被加工物の  
エッチングが進行する。その場合には、被加工物のエッチングにより生じた分解物の  
飛散経路がないため、保護シートと被加工物との界面部分に分解物が入り込んで被  
加工物表面を汚染する恐れがある。前記のように被加工物表面が分解物によって汚  
染されると、被加工物をレーザー加工した後に、保護シートを被加工物から剥離する  
ことが困難になったり、後処理での分解物除去が困難になったり、被加工物の加工  
精度が低下する傾向にある。
- [0038] 前記保護シートの基材は、密度が高いという観点から芳香族系ポリマー又はシリコ  
ン系ゴムを含有するものであることが好ましい。
- [0039] 第6の本発明は、基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ前記基材の密度  
が $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、金属系材料のレー  
ザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レー  
ザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び金属系材料を加工する工程、レー  
ザー加工用保護シートを加工後の金属系材料から剥離する工程を含むレーザー加  
工品の製造方法、に関する。
- [0040] 特に、金属系材料をレーザー加工する場合には、前記密度比が1以上であっても  
保護シートが切断されたり穿孔される前に金属系材料のエッチングが進行する場合  
がある。そして、金属系材料のエッチングにより生じた分解物の飛散経路がないため  
、保護シートと金属系材料との界面部分に分解物が入り込んで金属系材料表面を汚  
染する恐れがある。上記現象が生じる原因としては、高分子材料等と金属系材料との

アブレーションプロセスの違いが考えられる。すなわち、金属系材料の場合、光エネルギーを注入することにより発生した熱に起因する熱化学反応的プロセスを経由する。そのため、高分子材料等の加工効率と金属系材料の加工効率とを単純に比較することはできない。

[0041] 本発明者らは、シリコン等の金属系材料の加工レートと保護シートの基材の加工レートとを比較検討した結果、基材の密度が $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である場合には、金属系材料と同等又はそれ以上のレーザー加工性を有するため、分解物による金属系材料表面の汚染を効果的に抑制することができることを見出した。前記基材の密度は $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である。

[0042] 前記保護シートの基材は、密度が高いという観点から芳香族系ポリマー又はシリコン系ゴムを含有するものであることが好ましい。

[0043] 第7の本発明は、基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ使用する被加工物の引張強度に対するレーザー加工用保護シートの引張強度(引張強度比=レーザー加工用保護シートの引張強度/使用する被加工物の引張強度)が1以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、前記被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法、に関する。

[0044] 第7の本発明の製造方法においては、使用する被加工物の引張強度に対する保護シートの引張強度(引張強度比=保護シートの引張強度/使用する被加工物の引張強度)が1以上である保護シートを選択して使用することが必要である。本発明者らは、機械的物性である引張強度とレーザー加工性との間に相関関係があり、前記引張強度比が1以上である保護シートを選択して用いることにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができることを見出した。前記のように引張強度とレーザー加工性との間に相関関係が生じる理由は明らかではないが、引張強度が高い材料は、一般的に芳香族系や線状構造をしているものが多く、そのような剛直な構造を有する分子は、互いの環状原子やヘテロ原子の電子により分子間力が強くなるため整列している。そのため、レーザーエネルギーを吸収した原子間の

衝突確率が高くなり、レーザー加工性が大きくなると考えられる。

[0045] そして、前記引張強度比が1以上の保護シートを選択して使用することにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる理由としては、以下のように考えられる。引張強度比が1以上である保護シートは、被加工物と同等又はそれ以上のレーザー加工性を有するため、被加工物と同時又は被加工物よりも先にレーザー光によりエッチングされる。そのため、被加工物の分解物は保護シートのエッチング部分から外部に効率的に飛散し、保護シートと被加工物との界面部分に進入しにくくなる。その結果、被加工物表面の汚染を効果的に抑制できると考えられる。

[0046] 前記引張強度比は、2以上であることが好ましく、さらに好ましくは5以上である。引張強度比が1未満の場合には、保護シートが切断されたり穿孔される前に被加工物のエッチングが進行する。その場合には、被加工物のエッチングにより生じた分解物の飛散経路がないため、保護シートと被加工物との界面部分に分解物が入り込んで被加工物表面を汚染する恐れがある。前記のように被加工物表面が分解物によって汚染されると、被加工物をレーザー加工した後に、保護シートを被加工物から剥離することが困難になったり、後処理での分解物除去が困難になったり、被加工物の加工精度が低下する傾向にある。

[0047] 第8の本発明は、基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ引張強度が100 MPa以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、金属系材料のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び金属系材料を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の金属系材料から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法、に関する。

[0048] 特に、金属系材料をレーザー加工する場合には、前記引張強度比が1以上であっても保護シートが切断されたり穿孔される前に金属系材料のエッチングが進行する場合がある。そして、金属系材料のエッチングにより生じた分解物の飛散経路がないため、保護シートと金属系材料との界面部分に分解物が入り込んで金属系材料表面を汚染する恐れがある。上記現象が生じる原因としては、高分子材料等と金属系材料

とのアブレーションプロセスの違いが考えられる。すなわち、金属系材料の場合、光エネルギーを注入することにより発生した熱に起因する熱化学反応的プロセスを経由する。そのため、高分子材料等の加工効率と金属系材料の加工効率とを単純に比較することはできない。

[0049] 本発明者らは、シリコン等の金属系材料の加工レートと保護シートの基材の加工レートとを比較検討した結果、保護シートの引張強度が100MPa以上である場合には、金属系材料と同等又はそれ以上のレーザー加工性を有するため、分解物による金属系材料表面の汚染を効果的に抑制することができることを見出した。前記保護シートの引張強度は120MPa以上であることが好ましく、より好ましくは140MPa以上、特に好ましくは200MPaである。

[0050] 第9の本発明は、基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ使用する被加工物の比熱に対する前記基材の比熱(比熱比=レーザー加工用保護シートの基材の比熱/使用する被加工物の比熱)が1未満であるレーザー加工用保護シートを使用し、前記被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法、に関する。

[0051] 第9の本発明の製造方法においては、使用する被加工物の比熱に対する前記基材の比熱(比熱比=レーザー加工用保護シートの基材の比熱/使用する被加工物の比熱)が1未満である保護シートを選択して使用することが必要である。本発明者らは、材料の比熱とレーザー加工性との間に相関関係があり、比熱が小さいほどアブレーションが生じやすく、レーザー加工性が高いことを見出した。そして、比熱比が1未満である保護シートを選択して用いることにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができることを見出した。前記のように比熱とレーザー加工性との間に相関関係が生じる理由は明らかではないが、アブレーションは、光子が材料中の電子を励起してクーロン爆発を生じさせる機構と、熱的に材料を分解する機構とにより起こると考えられる。そして、材料の比熱が小さい場合には、熱を吸収して温度上昇しやすくなり、熱的分解が起こりやすくなるためレーザー加工性が高くなると

考えられる。

[0052] また、前記比熱比が1未満である保護シートを選択して使用することにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる理由としては、以下のよう  
に考えられる。比熱比が1未満である保護シートは、被加工物と同等又はそれ以上の  
レーザー加工性を有するため、被加工物と同時又は被加工物よりも先にレーザー  
光によりエッチングされる。そのため、被加工物の分解物は保護シートのエッチング  
部分から外部に効率的に飛散し、保護シートと被加工物との界面部分に進入しにくく  
なる。その結果、被加工物表面の汚染を効果的に抑制できると考えられる。

[0053] 前記比熱比は、0.9以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.8以下である。  
比熱比が1以上の場合には、保護シートが切断されたり穿孔される前に被加工物の  
エッチングが進行する。その場合には、被加工物のエッチングにより生じた分解物の  
飛散経路がないため、保護シートと被加工物との界面部分に分解物が入り込んで被  
加工物表面を汚染する恐れがある。前記のように被加工物表面が分解物によって汚  
染されると、被加工物をレーザー加工した後に、保護シートを被加工物から剥離する  
ことが困難になったり、後処理での分解物除去が困難になったり、被加工物の加工  
精度が低下する傾向にある。

[0054] 第3、5、7及び9の本発明のレーザー加工品の製造方法においては、前記被加工  
物が、シート材料、回路基板、半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、金属基板  
、半導体レーザーの発光あるいは受光素子基板、MEMS基板、又は半導体パッケ  
ージであることが好ましい。

[0055] 第4、6及び8の本発明のレーザー加工品の製造方法においては、前記金属系材  
料が、半導体ウエハ又は金属基板であることが好ましい。

[0056] 第10の本発明は、基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ使用する有機  
系被加工物の波長546nmにおける屈折率に対する前記基材の波長546nmにおけ  
る屈折率(屈折率比=レーザー加工用保護シートの基材の波長546nmにおける屈  
折率/使用する有機系被加工物の波長546nmにおける屈折率)が1以上であるレ  
ーザー加工用保護シートを使用し、前記有機系被加工物のレーザー光入射面側に  
該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレ

ーザー加工用保護シート及び有機系被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の有機系被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法、に関する。

- [0057] 第10の本発明の製造方法においては、使用する有機系被加工物の波長546nmにおける屈折率に対する前記基材の波長546nmにおける屈折率(屈折率比=レーザー加工用保護シートの基材の波長546nmにおける屈折率/使用する有機系被加工物の波長546nmにおける屈折率)が1以上である保護シートを選択して使用することが必要である。本発明者らは、屈折率とレーザー加工性との間に相関関係があり、前記屈折率比が1以上である保護シートを用いることにより、分解物による有機系被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができることを見出した。
- [0058] 屈折率比は、保護シートの基材と使用する有機系被加工物とのレーザー加工性に関して重要なパラメータである。ある波長における固体の屈折率が大きいほど、その固体中を進む光の速さは遅くなり、光子吸収が起こる確率が高くなる。レーザーアブレーションの発生メカニズムは、光子吸収による電子励起に起因するので、固体中を進む光の速さが遅くなる(つまり、屈折率が大きい)ほどレーザー加工性が高くなると考えられる。
- [0059] 本発明のように、屈折率比が1以上である保護シートを用いることにより、有機系被加工物よりも基材での光子吸収が大きくなり、基材の方がよりレーザー加工されやすくなったと考えられる。
- [0060] そして、前記屈折率比が1以上の保護シートを使用することにより、分解物による有機系被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる理由としては、以下のように考えられる。屈折率比が1以上である保護シートは、有機系被加工物と同等又はそれ以上のレーザー加工性を有するため、有機系被加工物と同時又は有機系被加工物よりも先にレーザー光によりエッチングされる。そのため、有機系被加工物の分解物は保護シートのエッチング部分から外部に効率的に飛散し、保護シートと有機系被加工物との界面部分に進入しにくくなる。その結果、有機系被加工物表面の汚染を効果的に抑制できると考えられる。
- [0061] 前記屈折率比は、1.05以上であることが好ましく、さらに好ましくは1.1以上、特に

好ましくは1.2以上である。屈折率比が1未満の場合には、保護シートが切断されたり穿孔される前に有機系被加工物のエッチングが進行する。その場合には、有機系被加工物のエッチングにより生じた分解物の飛散経路がないため、保護シートと有機系被加工物との界面部分に分解物が入り込んで有機系被加工物表面を汚染する恐れがある。前記のように有機系被加工物表面が分解物によって汚染されると、有機系被加工物をレーザー加工した後に、保護シートを有機系被加工物から剥離することが困難になったり、後処理での分解物除去が困難になったり、有機系被加工物の加工精度が低下する傾向にある。

[0062] 第11の本発明は、基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ前記基材の波長546nmにおける屈折率が1.53以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、無機系被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び無機系被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の無機系被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法、に関する。

[0063] 本発明においては、前記無機系被加工物が、回路基板、半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、金属基板、半導体レーザーの発光あるいは受光素子基板、MEMS基板、又は半導体パッケージであることが好ましい。

[0064] 無機系被加工物を用いる場合には、その屈折率を測定することは困難であるが、保護シートの基材の屈折率を1.53以上にすることにより、分解物による無機系被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる。基材の屈折率は1.57以上であることが好ましく、より好ましくは1.60以上である。

[0065] また、本発明において、前記保護シートの基材は、芳香族系ポリマー又はシリコン系ゴムを含有するものであることが好ましい。上記材料は、波長546nmにおける屈折率が大きいため、比較的容易に屈折率比を1以上に調整することができる。

[0066] 第12の本発明は、基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ総結合エネルギー比(総結合エネルギー比=基材を構成する樹脂成分中のある1つの炭素原子と、該炭素原子に結合する他の原子との結合エネルギーの合計値のうちで最小値である総結合エネルギーA/使用する有機系被加工物を構成する原料成分中のある1

つの炭素原子と、該炭素原子に結合する他の原子との結合エネルギーの合計値のうちで最小値である総結合エネルギーB)が1未満であるレーザー加工用保護シートを使用し、前記有機系被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び有機系被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の有機系被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法、に関する。

[0067] 第12の本発明の製造方法においては、前記総結合エネルギー比が1未満である保護シートを選択して使用することが必要である。

[0068] ここで、総結合エネルギーAは、基材を構成する樹脂成分中のある1つの炭素原子と、該炭素原子に結合する他の原子との結合エネルギーの合計値(総結合エネルギー)のなかで最も小さい値である。ポリマー中のある1つの炭素原子は、2以上の他の原子と結合しているが、結合する他の原子の種類によって結合エネルギーはそれぞれ異なるため、その結合エネルギーの和(総結合エネルギー)も各炭素原子の結合状態によって異なる。本発明においては、ポリマー中で種々の結合状態にある炭素原子のうちで最も総結合エネルギーの低い炭素原子に注目し、該炭素原子の総結合エネルギーAはレーザー加工性との間に相関関係があることを見出した。

[0069] また、総結合エネルギーBは、使用する有機系被加工物を構成する原料成分中のある1つの炭素原子と、該炭素原子に結合する他の原子との結合エネルギーの合計値(総結合エネルギー)のなかで最も小さい値である。本発明においては、原料成分中で種々の結合状態にある炭素原子のうちで最も総結合エネルギーの低い炭素原子に注目し、該炭素原子の総結合エネルギーBはレーザー加工性との間に相関関係があることを見出した。

[0070] そして、本発明者らは、前記総結合エネルギー比が1未満である保護シートを選択して用いることにより、分解物による有機系被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができることを見出した。前記のように総結合エネルギーとレーザー加工性との間に相関関係が生じる理由は明らかではないが、結合エネルギーが小さい原子間の結合は、レーザーが照射された際に切断されやすく、加工の閾値も低下する。そのため、使用する材料中の特定原子間の総結合エネルギーが小さいほどレーザー加工



性が大きくなると考えられる。

[0071] そして、前記総結合エネルギー比が1未満の保護シートを選択して使用することにより、分解物による有機系被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる理由としては、以下のように考えられる。総結合エネルギー比が1未満である保護シートは、有機系被加工物と同等又はそれ以上のレーザー加工性を有するため、有機系被加工物と同時又は有機系被加工物よりも先にレーザー光によりエッチングされる。そのため、有機系被加工物の分解物は保護シートのエッチング部分から外部に効率的に飛散し、保護シートと有機系被加工物との界面部分に進入しにくくなる。その結果、有機系被加工物表面の汚染を効果的に抑制できると考えられる。

[0072] 前記総結合エネルギー比は、0.9以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.8以下である。総結合エネルギー比が1以上の場合には、保護シートが切断されたり穿孔される前に有機系被加工物のエッチングが進行する。その場合には、有機系被加工物のエッチングにより生じた分解物の飛散経路がないため、保護シートと有機系被加工物との界面部分に分解物が入り込んで有機系被加工物表面を汚染する恐れがある。前記のように有機系被加工物表面が分解物によって汚染されると、有機系被加工物をレーザー加工した後に、保護シートを有機系被加工物から剥離することが困難になったり、後処理での分解物除去が困難になったり、有機系被加工物の加工精度が低下する傾向にある。

[0073] 第13の本発明は、基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ前記基材を構成する樹脂成分中のある1つの炭素原子と、該炭素原子に結合する他の原子との結合エネルギーの合計値のうちで最小値である総結合エネルギーAが800kJ/mol未満であるレーザー加工用保護シートを使用し、無機系被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び無機系被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の無機系被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法、に関する。

[0074] 本発明においては、前記無機系被加工物が、回路基板、半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、金属基板、半導体レーザーの発光あるいは受光素子基板、ME

MS基板、又は半導体パッケージであることが好ましい。

- [0075] 無機系被加工物の場合には、光エネルギーを注入することにより発生した熱に起因する熱化学反応的プロセスを経由する。つまり、無機系被加工物と有機系被加工物とのアブレーションプロセスは大きく異なる。そのため、有機系材料の加工効率と無機系材料の加工効率とを単純に比較することはできない。
- [0076] 本発明者らは、無機系被加工物の加工レートと保護シートの基材の加工レートとを比較検討した結果、総結合エネルギーAが800kJ/mol未満である基材を有する保護シートを使用した場合には、無機系被加工物と同等又はそれ以上のレーザー加工性を有するため、分解物による無機系被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができることを見出した。前記総結合エネルギーAは、780kJ/mol以下であることが好ましく、より好ましくは760kJ/mol以下である。
- [0077] 第3〜13の本発明において、前記保護シートは、レーザー光の紫外吸収アブレーションにより被加工物をレーザー加工する前に、被加工物のレーザー光照射面側(レーザー光入射面側)に積層され、アブレーションによって発生する分解物や飛散物から被加工物表面を保護するために用いられるものである。
- [0078] 保護シートとしては、基材上に少なくとも粘着剤層を有するものを用いる。保護シートに粘着性を付与することにより、保護シートと被加工物との界面の密着性を向上させることができるため、分解物の界面への侵入を抑制することができ、その結果分解物による被加工物表面の汚染を抑制することが可能となる。
- [0079] 第3〜13の本発明においては、前記基材は、芳香族系ポリマー又はシリコン系ゴムを含有するものであることが好ましい。
- [0080] 第3〜13の本発明においては、前記加工が、切断又は孔あけであることが好ましい。
- [0081] また、本発明は、前記レーザー加工品の製造方法に用いられるレーザー加工用保護シート、に関する。前記保護シートは、特に半導体ウエハをダイシングして半導体チップを製造する場合に好適に用いられる。
- 図面の簡単な説明
- [0082] [図1]本発明におけるレーザー加工品の製造方法の例を示す概略工程図である。

[図2]本発明におけるレーザー加工品の製造方法の他の例を示す概略工程図である。

。

[図3]レーザー光の紫外吸収アブレーションにより加工された積層体の断面を示す概略図である。

[図4]半導体ウエハのダイシング方法の例を示す概略図である。

### 符号の説明

- [0083]
- 1 被加工物
  - 2 レーザー加工用保護シート
  - 3 粘着シート
  - 4 積層体
  - 5 吸着ステージ
  - 6 吸着板
  - 7 レーザー光
  - 8 半導体ウエハ
  - 9 ダイシングフレーム
  - 10 レーザー加工品

### 発明を実施するための最良の形態

- [0084] 本発明で用いられるレーザーとしては、レーザー加工時の熱的なダメージにより被加工物の孔のエッジや切断壁面の精度及び外見を悪化させないために、熱加工プロセスを経由しない非熱的加工である紫外光吸収によるアブレーション加工が可能なレーザーを用いる。特に、レーザー光を $20\mu\text{m}$ 以下の細い幅に集光でき、 $400\text{nm}$ 以下の紫外線を放射するレーザーを用いることが好ましい。
- [0085] 特に、第3及び4の本発明で用いられるレーザーとしては、紫外光吸収によるアブレーション加工が可能で、特定波長 $\lambda$ の紫外線を放射するレーザーを用いる。そして、レーザー光を $20\mu\text{m}$ 以下の細い幅に集光でき、 $355\text{nm}$ の紫外線を放射するレーザーを用いることが好ましい。
- [0086] 具体的には、 $400\text{nm}$ 以下に発振波長を持つレーザー、例えば、発振波長 $248\text{nm}$ のKrFエキシマレーザー、 $308\text{nm}$ のXeClエキシマレーザー、YAGレーザーの第三

高調波(355nm)や第四高調波(266nm)、又は400nm以上の波長を持つレーザーの場合には、多光子吸収過程を経由した紫外線領域の光吸収が可能で、かつ多光子吸収アブレーションにより20  $\mu$ m以下の幅の切断加工などが可能である波長750〜800nm付近のチタンサファイヤレーザー等でパルス幅が $1e^{-9}$ 秒(0.000000001秒)以下のレーザーなどが挙げられる。

[0087] 被加工物としては、上記レーザーにより出力されたレーザー光の紫外吸収アブレーションにより加工できるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、各種シート材料、回路基板、半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、金属基板、半導体レーザー等の発光あるいは受光素子基板、MEMS(Micro Electro Mechanical System)基板、半導体パッケージ、布、皮、及び紙などが挙げられる。

[0088] 本発明の保護シート又は製造方法は、特にシート材料、回路基板、半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、金属基板、半導体レーザーの発光あるいは受光素子基板、MEMS基板、又は半導体パッケージの加工に好適に用いることができる。

[0089] 前記各種シート材料としては、例えば、ポリイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂等からなる高分子フィルムや不織布、それらの樹脂を延伸加工、含浸加工等により物理的あるいは光学的な機能を付与したシート、銅、アルミニウム、ステンレス等の金属シート、又は上記高分子フィルム及び／又は金属シートを直接あるいは接着剤等を介して積層したものなどが挙げられる。

[0090] 前記回路基板としては、片面、両面あるいは多層フレキシブルプリント基板、ガラスエポキシ、セラミック、又は金属コア基板等からなるリジッド基板、ガラスまたはポリマー上に形成された光回路あるいは光-電気混成回路基板などが挙げられる。

[0091] 前記金属系材料としては、半金属や合金も含み、例えば金、SUS、銅、鉄、アルミニウム、ステンレス、シリコン、チタン、ニッケル、及びタングステンなど、並びにこれらを用いた加工物(半導体ウエハ、金属基板など)が挙げられる。

[0092] 第10及び12の本発明において、有機系被加工物としては、上記レーザーにより出力されたレーザー光の紫外吸収アブレーションにより加工できるものであれば特に限

定されるものではなく、例えば、各種シート材料、布、皮、及び紙などが挙げられる。

[0093] 前記各種シート材料としては、例えば、前記高分子フィルムや不織布、それらの樹脂を延伸加工、含浸加工等により物理的あるいは光学的な機能を付与したシートなどが挙げられる。

[0094] 第11及び13の本発明において、無機系被加工物としては、上記レーザーにより出力されたレーザー光の紫外吸収アブレーションにより加工できるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、前記回路基板、半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、金属材料、金属基板、半導体レーザーの発光あるいは受光素子基板、MEMS基板、又は半導体パッケージなどが挙げられる。

[0095] 前記金属材料としては、半金属や合金も含み、例えば金、SUS、銅、鉄、アルミニウム、ステンレス、シリコン、チタン、ニッケル、及びタングステンなど、並びにこれらを用いた加工物が挙げられる。

[0096] 本発明の保護シートは、レーザー光の紫外吸収アブレーションにより被加工物を加工する際に使用するシートである。

[0097] 第1の本発明の保護シートは、レーザー光(紫外線)吸収領域における光透過率が50%未満のものであることが好ましい。保護シートは、基材のみから形成されていてもよく、基材上に粘着剤層が設けられていてもよい。

[0098] 第2の本発明の保護シートは、基材上に少なくとも粘着剤層が設けられているものであり、かつ基材のエッチング率が $0.4[(\mu\text{m}/\text{pulse})/(\text{J}/\text{cm}^2)]$ 以上であることを特徴とする。

[0099] 第3の本発明においては、基材上に少なくとも粘着剤層を有する保護シートを用いる。そして、吸光係数比が1以上となる保護シートを選択して使用することが必要である。一方、金属系材料をレーザー加工する場合(第4の本発明)には、紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数が $20\text{cm}^{-1}$ 以上である基材を有する保護シートを選択して使用することが必要である。

[0100] 第5の本発明のレーザー加工品の製造方法においては、基材上に少なくとも粘着剤層を有する保護シートを用いる。そして、前記密度比が1以上である保護シートを使用することが必要である。一方、金属系材料を加工する場合(第6の本発明)には、

密度が $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である基材を有する保護シートを使用することが必要である。

- [0101] 第7の本発明のレーザー加工品の製造方法においては、基材上に少なくとも粘着剤層を有する保護シートを用いる。そして、使用する被加工物の引張強度に対する保護シートの引張強度(引張強度比=保護シートの引張強度/使用する被加工物の引張強度)が1以上となる保護シートを選択して使用することが必要である。一方、金属系材料をレーザー加工する場合(第8の本発明)には、引張強度が100MPa以上である保護シートを選択して使用することが必要である。
- [0102] 第9の本発明のレーザー加工品の製造方法においては、基材上に少なくとも粘着剤層を有する保護シートを用いる。そして、前記比熱比が1未満である保護シートを選択して使用することが必要である。
- [0103] 第10の本発明のレーザー加工品の製造方法においては、基材上に少なくとも粘着剤層を有する保護シートを用いる。そして、有機系被加工物をレーザー加工する場合には、屈折率比が1以上となる保護シートを選択して使用することが必要である。一方、無機系被加工物をレーザー加工する場合(第11の本発明)には、波長546nmにおける屈折率が1.53以上である基材を有する保護シートを選択して使用することが必要である。
- [0104] 第12の本発明のレーザー加工品の製造方法においては、基材上に少なくとも粘着剤層を有する保護シートを用いる。そして、有機系被加工物をレーザー加工する場合には、総結合エネルギー比が1未満となる保護シートを選択して使用することが必要である。一方、無機系被加工物をレーザー加工する場合(第13の本発明)には、総結合エネルギーAが $800\text{kJ}/\text{mol}$ 未満である基材を有する保護シートを選択して使用することが必要である。前記総結合エネルギーA、Bの値は、例えば、化学便覧、技術文献(Cox, J. D. and PILCHER, G., Thermochemistry of organic and organometallic compounds, Academic Press, New York, 1970)等に記載されている各結合エネルギー値から求めることができる。
- [0105] 基材の形成材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリイミド、(メタ)アクリル系ポリマー、ポリウレ

タン、シリコン系ゴム、及びポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキサイドなどのポリオレフィン系ポリマーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記材料は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、芳香族系ポリマーを用いることが好ましく、特にポリイミド、ポリエチレンナフタレート、又はポリカーボネートを用いることが好ましい。

- [0106] 第3及び4の本発明においては、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、及びポリカーボネートなどの芳香族系ポリマーや、シリコン系ゴムなどの吸光係数の高い材料を用いることが好ましい。
- [0107] 第5及び6の本発明においては、ポリエチレンナフタレート、ポリウレタン、ポリイミド、及びシリコン系ゴムなどの比較的密度の大きい材料を用いることが好ましい。
- [0108] 第7及び8の本発明においては、基材の引張強度を高くするために、芳香族系ポリマーやシリコン系ゴムを用いることが好ましく、特にポリイミド、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、又はポリカーボネートを用いることが好ましい。
- [0109] 第9の本発明においては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリウレタン、及びポリカーボネートなどの比較的比熱の小さい材料を用いることが好ましい。
- [0110] 第10及び11の本発明においては、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、及びポリカーボネートなどの芳香族系ポリマーや、シリコン系ゴムなどの波長546 nmにおける屈折率の高い材料を用いることが好ましい。
- [0111] 第12及び13の本発明においては、総結合エネルギーAの値を小さくするために、芳香族系ポリマーを用いることが好ましく、特にポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、又はポリカーボネートを用いることが好ましい。
- [0112] 基材には充填剤を添加することが好ましい。充填剤とは、レーザー光吸収領域の光透過率を50%未満にするため(第1の本発明)、エッチング率を0.4以上にするため(第2の本発明)、基材の吸光係数を高くするため(第3及び4の本発明)、基材の引張強度を高くするため(第7及び8の本発明)、又は基材の屈折率を高くするため(第10及び11の本発明)に添加する材料であり、例えば、顔料、染料、色素、Au、Cu、

Pt、Ag等の金属微粒子、及び金属コロイド、カーボン等の無機微粒子などが挙げられる。

[0113] 色素は、使用するレーザーの特定波長の光(紫外領域波長 $\lambda$ の光)を吸収するものであればよく、また染料としては、塩基性染料、酸性染料、直接染料などの各種染料を用いることができる。前記染料又は色素としては、例えば、ニトロ染料、ニトロソ染料、スチルベン染料、ピラゾロン染料、チアゾール染料、アゾ染料、ポリアゾ染料、カルボニウム染料、キノアニル染料、インドフェノール染料、インドアニリン染料、インダミン染料、キノンイミン染料、アジン染料、酸化染料、オキサジン染料、チアジン染料、アクリジン染料、ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料、チオキサントゲン染料、硫化染料、ピリジン染料、ピリドン染料、チアジアゾール染料、チオフエン染料、ベンゾイソチアゾール染料、ジシアノイミダゾール染料、ベンゾピラン染料、ベンゾジフラノン染料、キノリン染料、インジゴ染料、チオインジゴ染料、アントラキノン染料、ベンゾフェノン染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、フタロシアニン染料、シアニン染料、メチン染料、ポリメチン染料、アゾメチン染料、縮合メチン染料、ナフタルイミド染料、ペリノン染料、トリアリールメタン染料、ザンセン染料、アミノケトン染料、オキシケトン染料、及びインジゴイド染料などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0114] また、染料又は色素は、非線形光学色素であってもよい。非線形光学色素としては、特に制限されず、公知の非線形光学色素(例えば、ベンゼン系非線形光学色素、スチルベン系非線形光学色素、シアニン系非線形光学色素、アゾ系非線形光学色素、ローダミン系非線形光学色素、ビフェニル系非線形光学色素、カルコン系非線形光学色素、及びシアノ桂皮酸系非線形光学色素など)が挙げられる。

[0115] さらに、染料又は色素としては、いわゆる「機能性色素」も用いることができる。前記機能性色素は、例えば、キャリアー生成材料とキャリアー移動材料とで構成されている。キャリアー生成材料としては、例えば、ペリレン系顔料、キノン系顔料、スクアリウム色素、アズレニウム色素、チアピリリウム色素、ビスアゾ系顔料などが挙げられる。キャリアー移動材料としては、例えば、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ヒドラゾン誘導体、及びアリールアミン誘導体などが挙げられる。



- [0116] 前記充填剤の添加量は、使用するベースポリマーの光透過率(第1の本発明)、使用するベースポリマー自体のエッチング率(第2の本発明)、使用するベースポリマーの吸光係数や被加工物の吸光係数(第3及び4の本発明)、使用するベースポリマー自体の引張強度や被加工物の引張強度との関係(第7及び8の本発明)、又は使用するベースポリマーの屈折率や被加工物の屈折率(第10及び11の本発明)などによって適宜調整することができるが、通常ベースポリマー100重量部に対して2〜20重量部程度であることが好ましく、さらに好ましくは2〜10重量部程度である。
- [0117] 基材は単層であってもよく複層であってもよい。また、膜状やメッシュ状など種々の形状を取り得る。
- [0118] 基材の厚さは、被加工物上への貼り合わせ、被加工物の切断や孔あけ、及び切断片の剥離や回収などの各工程における操作性や作業性を損なわない範囲で適宜調整することができるが、通常500  $\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは3〜300  $\mu\text{m}$ 程度であり、さらに好ましくは5〜250  $\mu\text{m}$ である。基材の表面は、隣接する材料との密着性、保持性などを高めるために慣用の表面処理、例えば、クロム酸処理、オゾン曝露、火炎曝露、高圧電撃曝露、及びイオン化放射線処理などの化学的又は物理的処理が施されていてもよい。
- [0119] 粘着剤層の形成材料としては、(メタ)アクリル系ポリマーやゴム系ポリマーなどを含む公知の粘着剤を用いることができる。
- [0120] (メタ)アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、ラウリル基、トリデシル基、テトラデシル基、ステアリル基、オクタデシル基、及びドデシル基などの炭素数30以下、好ましくは炭素数4〜18の直鎖又は分岐のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらアルキル(メタ)アクリレートは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0121] (メタ)アクリル系ポリマーの粘着性や凝集力や耐熱性などを改質することを目的として、上記以外のモノマー成分を共重合させてもよい。そのようなモノマー成分としては

、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシペンチル(メタ)アクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、及びクロトン酸などのカルボキシル基含有モノマー、無水マレイン酸や無水イタコン酸などの酸無水物モノマー、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸10-ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸12-ヒドロキシラウリル、及び(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基含有モノマー、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート、及び(メタ)アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸などのスルホン酸基含有モノマー、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどのリン酸基含有モノマー、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸N-ヒドロキシメチルアミド、(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキルエステル(例えば、ジメチルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレートなど)、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、酢酸ビニル、スチレン、及びアクリロニトリルなどが挙げられる。これらモノマー成分は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0122] また、(メタ)アクリル系ポリマーの架橋処理等を目的に多官能モノマーなども必要に応じて共重合モノマー成分として用いることができる。

[0123] 多官能モノマーとしては、例えば、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、及びウレタン(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これら多官能モノマーは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0124] 多官能モノマーの使用量は、粘着特性等の観点より全モノマー成分の30重量%以

下であることが好ましく、さらに好ましくは20重量%以下である。

- [0125] (メタ)アクリル系ポリマーの調製は、例えば1種又は2種以上のモノマー成分を含む混合物を溶液重合方式、乳化重合方式、塊状重合方式、又は懸濁重合方式等の適宜な方式を適用して行うことができる。
- [0126] 重合開始剤としては、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルパーオキサイドなどの過酸化物系が挙げられる。単独で用いるのが望ましいが、還元剤と組み合わせてレドックス系重合開始剤として使用することもできる。還元剤としては、例えば、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、鉄、銅、コバルト塩などのイオン化の塩、トリエタノールアミン等のアミン類、アルドース、ケトース等の還元糖などを挙げることができる。また、アゾ化合物も好ましい重合開始剤であり、2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオアミジン酸塩、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン酸塩、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド等を使用することができる。また、上記重合開始剤を2種以上併用して使用することも可能である。
- [0127] 反応温度は通常50〜85℃程度、反応時間は1〜8時間程度とされる。また、前記製造法のなかでも溶液重合法が好ましく、(メタ)アクリル系ポリマーの溶媒としては一般に酢酸エチル、トルエン等の極性溶剤が用いられる。溶液濃度は通常20〜80重量%程度とされる。
- [0128] 前記粘着剤には、ベースポリマーである(メタ)アクリル系ポリマーの数平均分子量を高めるため、架橋剤を適宜に加えることもできる。架橋剤としては、ポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、無水化合物、ポリアミン、カルボキシル基含有ポリマーなどがあげられる。架橋剤を使用する場合、その使用量は引き剥がし粘着力が下がり過ぎないことを考慮し、一般的には、上記ベースポリマー100重量部に対して、0.01〜5重量部程度配合するのが好ましい。また粘着剤層を形成する粘着剤には、必要により、前記成分のほかに、従来公知の各種の粘着付与剤、老化防止剤、充填剤、老化防止剤、着色剤等の慣用の添加剤を含有させることができる。
- [0129] 被加工物からの剥離性を向上させるため、粘着剤は、紫外線、電子線等の放射線

により硬化する放射線硬化型粘着剤とすることが好ましい。なお、粘着剤として放射線硬化型粘着剤を用いる場合には、レーザー加工後に粘着剤層に放射線が照射されるため、前記基材は十分な放射線透過性を有するものが好ましい。

[0130] 放射線硬化型粘着剤としては、例えば、前述の(メタ)アクリル系ポリマーに放射線硬化性のモノマー成分やオリゴマー成分を配合した放射線硬化性粘着剤が挙げられる。

[0131] 配合する放射線硬化性のモノマー成分やオリゴマー成分としては、例えば、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1, 4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、及び1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリ酸と多価アルコールとからなるエステル化合物、2-プロペニル-3-ブテニルイソシアヌレート、及びトリス(2-メタクリロキシエチル)イソシアヌレートなどのイソシアヌレート化合物などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0132] 放射線硬化性のモノマー成分やオリゴマー成分の配合量は、特に制限されるものではないが、粘着性を考慮すると、粘着剤を構成する(メタ)アクリル系ポリマー等のベースポリマー100重量部に対して、5-500重量部程度であることが好ましく、さらに好ましくは70-150重量部程度である。

[0133] また、放射線硬化型粘着剤としては、ベースポリマーとして、炭素-炭素二重結合をポリマー側鎖または主鎖中もしくは主鎖末端に有するものを用いることもできる。このようなベースポリマーとしては、(メタ)アクリル系ポリマーを基本骨格とするものが好ましい。この場合においては、放射線硬化性のモノマー成分やオリゴマー成分を特に加えなくてもよく、その使用は任意である。

[0134] 前記放射線硬化型粘着剤には、紫外線等により硬化させる場合には光重合開始剤を含有させる。光重合開始剤としては、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -メチルアセトフェノン

、メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1などのアセトフェノン系化合物、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アニゾインメチルエーテルの如きベンゾインエーテル系化合物、2-メチル-2-ヒドロキシプロピルフェノンなどの $\alpha$ -ケトール系化合物、ベンジルジメチルケタールなどのケタール系化合物、2-ナフタレンスルホニルクロリドなどの芳香族スルホニルクロリド系化合物、1-フェノン-1, 1-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシムなどの光活性オキシム系化合物、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物、チオキサノン、2-クロロチオキサノン、2-メチルチオキサノン、2, 4-ジメチルチオキサノン、イソプロピルチオキサノン、2, 4-ジクロロチオキサノン、2, 4-ジエチルチオキサノン、2, 4-ジイソプロピルチオキサノンなどのチオキサノン系化合物、カンファーキノン、ハロゲン化ケトン、アシルホスフィノキシド及びアシルホスフォナートなどが挙げられる。

[0135] 光重合開始剤の配合量は、粘着剤を構成する (メタ)アクリル系ポリマー等のベースポリマー100重量部に対して、0. 1〜10重量部程度であることが好ましく、さらに好ましくは0. 5〜5重量部程度である。

[0136] 前記保護シートは、例えば、基材の表面に粘着剤溶液を塗布し、乾燥させて(必要に応じて加熱架橋させて)粘着剤層を形成することにより製造することができる。また、別途、剥離ライナーに粘着剤層を形成した後、それを基材に貼り合せる方法等を採用することができる。粘着剤層は1層であつてもよく、2層以上であつてもよい。必要に応じて粘着剤層の表面にセパレータを設けてもよい。

[0137] 粘着剤層は、被加工物への汚染防止等の点より低分子量物質の含有量が少ないことが好ましい。かかる点より(メタ)アクリル系ポリマーの数平均分子量は30万以上であることが好ましく、さらに好ましくは40万〜300万、特に好ましくは80万〜300万である。

[0138] 粘着剤層の厚さは、被加工物から剥離しない範囲で適宜選択できるが、5〜300  $\mu$ m程度であることが好ましく、さらに好ましくは10〜100  $\mu$ m程度、特に好ましくは10

〜50  $\mu$ m程度である。

[0139] また粘着剤層の接着力は、SUS304に対する常温(レーザー照射前)での接着力(90度ピール値、剥離速度300mm/分)に基づいて、20N/20mm以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.001〜10N/20mm、特に好ましくは0.01〜8N/20mmである。

[0140] 前記セパレータは、ラベル加工または粘着剤層を保護するために必要に応じて設けられる。セパレータの構成材料としては、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂フィルム等が挙げられる。セパレータの表面には粘着剤層からの剥離性を高めるため、必要に応じてシリコーン処理、長鎖アルキル処理、フッ素処理等の剥離処理が施されていてもよい。また、必要に応じて、保護シートが環境紫外線によって反応してしまわないように、紫外線透過防止処理等が施されていてもよい。セパレータの厚みは、通常10〜200  $\mu$ m、好ましくは25〜100  $\mu$ m程度である。

[0141] 以下、本発明の前記保護シートを用いたレーザー光の紫外吸収アブレーションによるレーザー加工品の製造方法を説明する。例えば、切断加工の場合、図1及び図3に示した如く保護シート2と被加工物(又は金属系材料)1と粘着シート3とをロールラミネーターやプレスといった公知の手段で貼り合わせて得られた保護シート-被加工物-粘着シート積層体4を吸着ステージ5の吸着板6上に配置し、該積層体4上に、所定のレーザー発振器より出力されるレーザー光7をレンズにて保護シート2上に集光・照射するとともに、そのレーザー照射位置を所定の加工ライン上に沿って移動させることにより切断加工を行う。なお、被加工物のレーザー光出射面側に設けられる粘着シート3は、レーザー加工前は被加工物を支持固定する役割を果たし、レーザー加工後は、切断物の落下を防止する役割を果たすものであり、レーザー加工性の低いシートを用いる。粘着シート3としては、基材上に粘着剤層が積層されている一般的なものを特に制限なく使用することができる。

[0142] レーザー光の移動手段としては、ガルバノスキャンあるいはX-Yステージスキャン、マスクイメージング加工といった公知のレーザー加工方法が用いられる。

[0143] レーザーの加工条件は、保護シート2及び被加工物1が完全に切断される条件で

あれば特に限定はされないが、粘着シート3まで切断されることを回避するため、被加工物1が切断されるエネルギー条件の2倍以内とすることが好ましい。

- [0144] また、切りしろ(切断溝)はレーザー光の集光部のビーム径を絞ることにより細くできるが、切断端面の精度を出すために、
- $$\text{ビーム径}(\mu\text{m}) > 2 \times (\text{レーザー光移動速度}(\mu\text{m}/\text{sec}) / \text{レーザー光の繰り返し周波数}(\text{Hz}))$$
- を満たしていることが好ましい。
- [0145] また、孔あけ加工の場合、図2に示した如く保護シート2と被加工物1と粘着シート3とをロールラミネーターやプレスといった公知の手段で貼り合わせて得られた保護シート-被加工物-粘着シート積層体4を吸着ステージ5の吸着板6上に配置し、該積層体4上に、所定のレーザー発振器より出力されるレーザー光7をレンズにて保護シート2上に集光・照射して孔を形成する。
- [0146] 孔は、ガルバノスキャンあるいはX-Yステージスキャン、マスクイメージングによるパンチング加工といった公知のレーザー加工方法により形成する。レーザーの加工条件は、被加工材料のアブレーション閾値を元に最適値を決定すればよい。粘着シート3まで穿孔されることを回避するため、被加工物1が穿孔されるエネルギー条件の2倍以内とすることが好ましい。
- [0147] また、ヘリウム、窒素、酸素等のガスをレーザー加工部に吹き付けることにより、分解物の飛散除去を効率化することもできる。
- [0148] また、半導体ウエハの切断加工は、図4の如く半導体ウエハ8の片面を吸着ステージ5上に設けられた粘着シート3に貼り合わせ、さらに他面側に保護シート2を設置し、所定のレーザー発振器より出力されるレーザー光7をレンズにて保護シート2上に集光・照射するとともに、そのレーザー照射位置を所定の加工ライン上に沿って移動させることにより切断加工を行う。レーザー光の移動手段としては、ガルバノスキャンあるいはX-Yステージスキャン、マスク、イメージング加工といった公知のレーザー加工方法が用いられる。かかる半導体ウエハの加工条件は、保護シート2及び半導体ウエハ8が切断され、かつ粘着シート3が切断されない条件であれば特に限定されない。
- [0149] このような半導体ウエハの切断加工においては、個々の半導体チップに切断後、

従来より知られるダイボンダーなどの装置によりニードルと呼ばれる突き上げピンを用いてピックアップする方法、或いは、特開2001-118862号公報に示される方式など公知の方法で個々の半導体チップをピックアップして回収することができる。

[0150] 本発明のレーザー加工品の製造方法においては、レーザー加工終了後に保護シート2をレーザー加工品10から剥離する。剥離する方法は制限されないが、剥離時にレーザー加工品10が永久変形するような応力がかからないようにすることが肝要である。例えば、粘着剤層に放射線硬化型粘着剤を用いた場合には、粘着剤の種類に応じて放射線照射により粘着剤層を硬化させ粘着性を低下させる。放射線照射により、粘着剤層の粘着性が硬化により低下して剥離を容易化させることができる。放射線照射の手段は特に制限されないが、例えば、紫外線照射等により行われる。

[0151] 第1の本発明のレーザー加工品の製造方法では、前記保護シートを用いることにより、レーザー光照射部から発生した分解物が被加工物を被覆している保護シート表面に付着するため、被加工物表面に分解物が付着することを効果的に防止することができる。また、レーザー光吸収領域における光透過率が50%未満であるレーザーエネルギー利用効率が高い保護シートを用いた場合には、被加工物よりも先に保護シートがレーザー光により侵食され、保護シートのレーザー光照射部が侵食された後に下層の被加工物が侵食される。そのため被加工物の分解物は保護シートの侵食部分から外部に飛散されるため、保護シートと被加工物との界面部分の汚染を抑制できる。

[0152] 第2の本発明のレーザー加工品の製造方法では、基材のエッチング率が0.4以上である保護シートを用いているため、被加工物よりも先に保護シートがレーザー光によりエッチングされやすく、保護シートのレーザー光照射部が十分にエッチングされた後に下層の被加工物がエッチングされる。そのため被加工物の分解物は保護シートのエッチング部分から効率的に外部に飛散するため、保護シートと被加工物との界面部分の汚染を抑制できる。

[0153] 第3(又は第4)の本発明のレーザー加工品の製造方法では、吸光係数比が1以上である保護シート(又は紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数が $20\text{cm}^{-1}$ 以上である基材を有する保護シート)を使用しているため、被加工物(又は金属系材料)よりも保護



シートの方がエッチングされやすくなり、保護シートのレーザー光照射部が十分にエッチングされた後に下層の被加工物がエッチングされる。そのため被加工物の分解物は保護シートのエッチング部分から効率的に外部に飛散するため、保護シートと被加工物との界面部分の汚染を抑制できる。

[0154] 第5の本発明のレーザー加工品の製造方法では、密度比が1以上である保護シートを使用しているため、被加工物よりも保護シートのほうがエッチングされやすくなり、保護シートのレーザー光照射部が十分にエッチングされた後に下層の被加工物がエッチングされる。また、第6の本発明のレーザー加工品の製造方法では、密度が $1.1 \text{ g/cm}^3$ 以上である基材を有する保護シートを使用しているため、金属系材料よりも保護シートのほうがエッチングされやすくなり、保護シートのレーザー光照射部が十分にエッチングされた後に下層の金属系材料がエッチングされる。そのため被加工物(金属系材料)の分解物は保護シートのエッチング部分から効率的に外部に飛散するため、保護シートと被加工物(金属系材料)との界面部分の汚染を抑制できる。

[0155] 第7(又は第8)の本発明のレーザー加工品の製造方法では、引張強度比が1以上である保護シート(又は引張強度が100MPa以上である保護シート)を使用しているため、被加工物(又は金属系材料)よりも保護シートのほうがエッチングされやすくなり、保護シートのレーザー光照射部が十分にエッチングされた後に下層の被加工物がエッチングされる。そのため被加工物の分解物は保護シートのエッチング部分から効率的に外部に飛散するため、保護シートと被加工物との界面部分の汚染を抑制できる。

[0156] 第9の本発明のレーザー加工品の製造方法では、比熱比が1未満である保護シートを使用しているため、被加工物よりも保護シートのほうがエッチングされやすくなり、保護シートのレーザー光照射部が十分にエッチングされた後に下層の被加工物がエッチングされる。そのため被加工物の分解物は保護シートのエッチング部分から効率的に外部に飛散するため、保護シートと被加工物との界面部分の汚染を抑制できる。

[0157] 第10(又は第11)の本発明のレーザー加工品の製造方法では、屈折率比が1以上である保護シート(又は波長546nmにおける屈折率が1.53以上である基材を有す

る保護シート)を使用しているため、被加工物よりも保護シートのほうがエッチングされやすくなり、保護シートのレーザー光照射部が十分にエッチングされた後に下層の被加工物がエッチングされる。そのため被加工物の分解物は保護シートのエッチング部分から効率的に外部に飛散するため、保護シートと被加工物との界面部分の汚染を抑制できる。

[0158] 第12(又は第13)の本発明のレーザー加工品の製造方法では、総結合エネルギー比が1未満である保護シート(又は総結合エネルギーAが800kJ/mol未満である基材を有する保護シート)を使用しているため、被加工物よりも保護シートのほうがエッチングされやすくなり、保護シートのレーザー光照射部が十分にエッチングされた後に下層の被加工物がエッチングされる。そのため被加工物の分解物は保護シートのエッチング部分から効率的に外部に飛散するため、保護シートと被加工物との界面部分の汚染を抑制できる。

[0159] したがって、前記製造方法によると保護シートと被加工物(レーザー加工品)との界面部分に分解物が付着することがないため、被加工物をレーザー加工した後に保護シートをレーザー加工品から容易に剥離することができ、また被加工物のレーザー加工精度を向上させることができる。

### 実施例

[0160] 以下に、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

[0161] (第1の発明)

[数平均分子量の測定]

合成した(メタ)アクリル系ポリマーの数平均分子量は以下の方法で測定した。合成した(メタ)アクリル系ポリマーをTHFに0.1wt%で溶解させて、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いてポリスチレン換算により数平均分子量を測定した。詳しい測定条件は以下の通りである。

GPC装置: 東ソー製、HLC-8120GPC

カラム: 東ソー製、(GMHHR-H) + (GMHHR-H) + (G2000HHR)

流量: 0.8ml/min

濃度:0.1wt%

注入量:100 $\mu$ l

カラム温度:40°C

溶離液:THF

〔光透過率の測定〕

基材及び保護シートを任意の大きさに切断し、測定装置としてU-3400(日立製作所製)を使用し、測定波長355nmにて光透過率を測定した。なお、保護シートについては粘着剤層側から測定を行った。

[0162] 実施例1

ポリエチレンナフタレート(繰り返し単位中の芳香環の重量比:64重量%)からなる基材(厚さ:20 $\mu$ m、波長355nmにおける光透過率:0%)上に、紫外線により硬化可能なアクリル系粘着剤溶液(1)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ10 $\mu$ m)を形成して保護シートを得た。この保護シートの波長355nmにおける光透過率は0%であった。

[0163] なお、アクリル系粘着剤溶液(1)は以下の方法で調製した。ブチルアクリレート/エチルアクリレート/2-ヒドロキシエチルアクリレート/アクリル酸を重量比60/40/4/1で共重合させてなる数平均分子量80万のアクリル系ポリマー100重量部、光重合性化合物としてジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート90重量部、及び光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(イルガキュア651)5重量部をトルエン650重量部に加え、均一に溶解混合してアクリル系粘着剤溶液(1)を調製した。

[0164] 厚み100 $\mu$ mのシリコンウエハの片面に上記作製した保護シートをロールラミネーターにて貼り合わせて保護シート付きシリコンウエハを作製した。そして、ガラスエポキシ樹脂製吸着板をのせたXYステージ上に、保護シート面を上にして保護シート付きシリコンウエハを配置した。波長355nm、平均出力5W、繰り返し周波数30kHzのYAGレーザーの第三高調波(355nm)をf $\theta$ レンズにより保護シート付きシリコンウエハ表面に25 $\mu$ m径に集光して、ガルバノスキャナーによりレーザー光を20mm/秒の速度でスキャンして切断加工した。このとき、保護シート及びシリコンウエハが切断

していることを確認した。その後、保護シートを剥離してシリコンウエハの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0165] 比較例1

実施例1において、シリコンウエハの片面に保護シートを設けなかった以外は実施例1と同様の方法でシリコンウエハにレーザー加工を施した。その後、シリコンウエハのレーザー光入射面側の表面を観察したところ、飛散した分解物残渣が多量に付着していた。

[0166] 参考例1

実施例1において、保護シートの基材としてポリビニルアルコールシート(厚さ:50  $\mu\text{m}$ 、波長355nmにおける光透過率:84.4%)を用いた以外は実施例1と同様の方法でシリコンウエハにレーザー加工を施した。その結果、保護シートは十分に切断されておらず、下層のシリコンウエハがレーザー加工されており、保護シートとシリコンウエハとの間に分解物残渣を含む気泡が発生していた。保護シートを剥離し、シリコンウエハのレーザー光入射面側の開口部周辺を観察すると、シリコンウエハの分解物残渣が付着していた。

[0167] 実施例2

ポリイミド(繰り返し単位中の芳香環の重量比:64重量%)からなる基材(厚さ:13  $\mu\text{m}$ 、波長355nmにおける光透過率:0%)上に、紫外線により硬化可能なアクリル系粘着剤溶液(2)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ10  $\mu\text{m}$ )を形成して保護シートを得た。この保護シートの波長355nmにおける光透過率は0%であった。

[0168] なお、アクリル系粘着剤溶液(2)は以下の方法で調製した。ブチルアクリレート/エチルアクリレート/2-ヒドロキシエチルアクリレートを重量比50/50/16で共重合させてなる数平均分子量50万のアクリル系ポリマー100重量部に対して、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート20重量部を付加反応させ、ポリマー分子内側鎖に炭素-炭素二重結合を導入した(この時の側鎖の長さは原子数で13個)。このポリマー100重量部、ポリイソシアネート系架橋剤(コロネートL)1重量部、及び光重合開始剤として $\alpha$ -ヒドロキシケトン(イルガキュア184)3重量部をトルエン350重量部に加

え、均一に溶解混合してアクリル系粘着剤溶液(2)を調製した。

[0169] 厚み $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム上に厚さ $18\mu\text{m}$ の銅層を形成した2層基板に、露光・現像・エッチング工程により回路を形成してフレキシブルプリント基板を作製した。作製したフレキシブルプリント基板と上記保護フィルムをロールラミネーターにて貼り合わせて保護シート付きフレキシブルプリント基板を作製した。

[0170] そして、アルミナ製のセラミック吸着板をのせたXYステージ上に、保護シート面を上にして保護シート付きフレキシブルプリント基板を配置した。波長 $355\text{nm}$ 、平均出力 $5\text{W}$ 、繰り返し周波数 $30\text{kHz}$ のYAGレーザーの第三高調波( $355\text{nm}$ )を $f\theta$ レンズにより保護シート付きフレキシブルプリント基板表面に $25\mu\text{m}$ 径に集光して、ガルバノスキャナーによりレーザー光を $20\text{mm/秒}$ の速度でスキャンして切断加工した。このとき、保護シート及びフレキシブルプリント基板が切断していることを確認した。その後、保護シートを剥離してフレキシブルプリント基板の保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0171] 実施例3

実施例2において、保護シートの基材としてポリエチレンテレフタレートフィルム(繰り返し単位中の芳香環の重量比:41重量%、厚さ: $50\mu\text{m}$ 、波長 $355\text{nm}$ における光透過率:44.9%)を用いた以外は実施例2と同様の方法でフレキシブルプリント基板にレーザー加工を施した。その結果、保護シート及びフレキシブルプリント基板が切断していることを確認した。その後、保護シートを剥離してフレキシブルプリント基板の保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0172] 実施例4

実施例2において、保護シートの基材としてポリカーボネートフィルム(繰り返し単位中の芳香環の重量比:61重量%、厚さ: $20\mu\text{m}$ 、波長 $355\text{nm}$ における光透過率:0%)を用いた以外は実施例2と同様の方法でフレキシブルプリント基板にレーザー加工を施した。その結果、保護シート及びフレキシブルプリント基板が切断していることを確認した。その後、保護シートを剥離してフレキシブルプリント基板の保護シート貼

り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0173] 実施例5

4-メチル-1-ペンテン/1, 4-ビス{2-[4-(N, N-ジ(p-トリル)アミノ)フェニル]ビニル}ベンゼンを重量比97/3で共重合させてなるポリマーをキャストによりシート状にして保護シート用の基材を作製した。

[0174] 実施例2において、保護シートの基材として上記作製した基材(繰り返し単位中の芳香環の重量比:2.4重量%、厚さ:10 $\mu$ m、波長355nmにおける光透過率:5%)を用いた以外は実施例2と同様の方法でフレキシブルプリント基板にレーザー加工を施した。その結果、保護シート及びフレキシブルプリント基板が切断していることを確認した。その後、保護シートを剥離してフレキシブルプリント基板の保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0175] (第2の発明)

[数平均分子量の測定]

第1の発明と同様の方法で測定した。

[0176] [エッチング率の測定]

トップハット形状にビーム整形したYAGレーザー(最大出力5W、繰り返し周波数30kHz)の第三高調波(波長355nm)をf $\theta$ レンズにより集光し、パルス数50(pulse)の条件で基材表面に照射した。照射後、基材に形成された溝の深さ( $\mu$ m)を光学顕微鏡で測定した。エッチング速度は下記式により算出される。

エッチング速度=溝深さ( $\mu$ m)/パルス数(pulse)

また前記YAGレーザーのエネルギーフルエンスは5(J/cm<sup>2</sup>)であった。エッチング率は、上記エッチング速度とエネルギーフルエンスとから下記式により算出される。

エッチング率=エッチング速度( $\mu$ m/pulse)/エネルギーフルエンス(J/cm<sup>2</sup>)

実施例1

ポリスチレンからなる基材(厚さ20 $\mu$ m、エッチング率:0.48)上に、紫外線により硬化可能なアクリル系粘着剤溶液(1)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ10 $\mu$ m)を形

成して保護シートを得た。

[0177] なお、アクリル系粘着剤溶液(1)は以下の方法で調製した。ブチルアクリレート／エチルアクリレート／2-ヒドロキシエチルアクリレート／アクリル酸を重量比60／40／4／1で共重合させてなる数平均分子量80万のアクリル系ポリマー100重量部、光重合性化合物としてジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート90重量部、及び光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(イルガキュア651)5重量部をトルエン650重量部に加え、均一に溶解混合してアクリル系粘着剤溶液(1)を調製した。

[0178] 厚み100  $\mu$ mのシリコンウエハの片面に上記作製した保護シートをロールラミネーターにて貼り合わせて保護シート付きシリコンウエハを作製した。そして、ガラスエポキシ樹脂製吸着板をのせたXYステージ上に、保護シート面を上にして保護シート付きシリコンウエハを配置した。波長355nm、平均出力5W、繰り返し周波数30kHzのYAGレーザーの第三高調波(355nm)をf $\theta$ レンズにより保護シート付きシリコンウエハ表面に25  $\mu$ m径に集光して、ガルバノスキャナーによりレーザー光を20mm／秒の速度でスキャンして切断加工した。このとき、保護シート及びシリコンウエハが切断していることを確認した。その後、保護シートを剥離してシリコンウエハの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

#### [0179] 比較例1

実施例1において、シリコンウエハの片面に保護シートを設けなかった以外は実施例1と同様の方法でシリコンウエハにレーザー加工を施した。その後、シリコンウエハのレーザー光入射面側の加工周辺部を観察したところ、飛散した分解物残渣が多量に付着していた。

#### [0180] 比較例2

実施例1において、保護シートの基材としてポリエチレンシート(厚さ50  $\mu$ m、エッチング率:0)を用いた以外は実施例1と同様の方法でシリコンウエハにレーザー加工を施した。その結果、保護シートは切断されておらず、下層のシリコンウエハがレーザー加工されており、保護シートとシリコンウエハとの間に分解物残渣を含む気泡が発

生していた。保護シートを剥離し、シリコンウエハのレーザー光入射面側の開口部周辺を観察すると、シリコンウエハの分解物残渣が多量に付着していた。

[0181] 比較例3

実施例1において、保護シートの基材としてポリウレタンシート(厚さ50  $\mu$ m、エッチング率:0.26)を用いた以外は実施例1と同様の方法でシリコンウエハにレーザー加工を施した。その結果、保護シートは切断されておらず、下層のシリコンウエハがレーザー加工されており、保護シートとシリコンウエハとの間に分解物残渣を含む気泡が発生していた。保護シートを剥離し、シリコンウエハのレーザー光入射面側の開口部周辺を観察すると、シリコンウエハの分解物残渣が多量に付着していた。

[0182] 実施例2

シリコンゴムシートからなる基材(厚さ20  $\mu$ m、エッチング率:0.52)上に、紫外線により硬化可能なアクリル系粘着剤溶液(2)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ10  $\mu$ m)を形成して保護シートを得た。

[0183] なお、アクリル系粘着剤溶液(2)は以下の方法で調製した。ブチルアクリレート/エチルアクリレート/2-ヒドロキシエチルアクリレートを重量比50/50/16で共重合させてなる数平均分子量50万のアクリル系ポリマー100重量部に対して、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート20重量部を付加反応させ、ポリマー分子内側鎖に炭素-炭素二重結合を導入した(この時の側鎖の長さは原子数で13個)。このポリマー100重量部、ポリイソシアネート系架橋剤(コロネートL)1重量部、及び光重合開始剤として $\alpha$ -ヒドロキシケトン(イルガキュア184)3重量部をトルエン400重量部に加え、均一に溶解混合してアクリル系粘着剤溶液(2)を調製した。

[0184] 厚み25  $\mu$ mのポリイミドフィルム上に厚さ18  $\mu$ mの銅層を形成した2層基板に、露光・現像・エッチング工程により回路を形成してフレキシブルプリント基板を作製した。作製したフレキシブルプリント基板と上記保護フィルムをロールラミネーターにて貼り合わせて保護シート付きフレキシブルプリント基板を作製した。

[0185] そして、アルミナ製のセラミック吸着板をのせたXYステージ上に、保護シート面を上にして保護シート付きフレキシブルプリント基板を配置した。波長355nm、平均出力5W、繰り返し周波数30kHzのYAGレーザーの第三高調波(355nm)をf $\theta$ レンズ



により保護シート付きフレキシブルプリント基板表面に25  $\mu$ m径に集光して、ガルバノスキャナーによりレーザー光を20mm/秒の速度でスキャンして切断加工した。このとき、保護シート及びフレキシブルプリント基板が切断していることを確認した。その後、保護シートを剥離してフレキシブルプリント基板の保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0186] 実施例3

実施例2において、保護シートの基材としてポリイミドフィルム(厚さ13  $\mu$ m、エッチング率:0.95)を用いた以外は実施例2と同様の方法でフレキシブルプリント基板にレーザー加工を施した。その結果、保護シート及びフレキシブルプリント基板が切断していることを確認した。その後、保護シートを剥離してフレキシブルプリント基板の保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0187] 実施例4

ポリプロピレン99重量部とカーボンブラック1重量部とを混合し、溶融押出しにより厚さ20  $\mu$ mのポリプロピレンシートを作製した。

[0188] 実施例2において、保護シートの基材として前記ポリプロピレンシート(エッチング率:0.45)を用いた以外は実施例2と同様の方法でシリコンウエハにレーザー加工を施した。その後、保護シートを剥離してフレキシブルプリント基板の保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0189] 上記実施例及び比較例から明らかなように、基材のエッチング率が0.4以上の保護シートを用いることにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる。

[0190] (第3及び4の発明)

[数平均分子量の測定]

第1の発明と同様の方法で測定した。

[0191] [吸光係数の測定]

使用した基材及び被加工物の吸光係数は、分光光度計(日立製作所製、U-3410)を用いて波長355nmにおける吸光度を測定し、その吸光度の値から算出した。

[0192] 実施例1

被加工物としてポリスチレンシート(厚さ100 $\mu$ m、吸光係数48cm<sup>-1</sup>)を用いた。ポリウレタンからなる基材(厚さ20 $\mu$ m、吸光係数125cm<sup>-1</sup>)上に、紫外線により硬化可能なアクリル系粘着剤溶液(1)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ10 $\mu$ m)を形成して保護シートを作製した。吸光係数比は2.6であった。

[0193] なお、前記アクリル系粘着剤溶液(1)は以下の方法で調製した。ブチルアクリレート／エチルアクリレート／2-ヒドロキシエチルアクリレート／アクリル酸を重量比60／40／4／1で共重合させてなる数平均分子量80万のアクリル系ポリマー100重量部、光重合性化合物としてジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート90重量部、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(イルガキュア651)5重量部、及びポリイソシアネート化合物(日本ポリウレタン社製、コロネートL)2重量部をトルエン650重量部に加え、均一に溶解混合してアクリル系粘着剤溶液(1)を調製した。

[0194] 前記ポリスチレンシートの片面に上記作製した保護シートをロールラミネーターにて貼り合わせて保護シート付きポリスチレンシートを作製した。

[0195] そして、ガラスエポキシ樹脂製吸着板をのせたXYステージ上に、保護シート面を上にして保護シート付きポリスチレンシートを配置した。波長355nm、平均出力5W、繰り返し周波数30kHzのYAGレーザーの第三高調波(355nm)をf $\theta$ レンズにより保護シート付きポリスチレンシート表面に25 $\mu$ m径に集光して、ガルバノスキャナーによりレーザー光を20mm／秒の速度でスキャンして切断した。このとき、保護シート及びポリスチレンシートが切断していることを確認した。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してポリスチレンシートの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0196] 比較例1

実施例1において、ポリスチレンシートの片面に保護シートを設けなかった以外は実施例1と同様の方法でポリスチレンシートにレーザー加工を施した。その後、ポリス

チレンシートのレーザー光入射面側の加工周辺部を観察したところ、飛散した分解物残渣が多量に付着していた。

[0197] 比較例2

実施例1において、保護シートの基材としてエチレン-酢酸ビニル共重合体シート(厚さ $100\mu\text{m}$ 、吸光係数 $19\text{cm}^{-1}$ )を用いた以外は実施例1と同様の方法でポリスチレンシートにレーザー加工を施した。吸光係数比は0.4であった。その結果、保護シートは切断されておらず、下層のポリスチレンシートがレーザー加工されており、保護シートとポリスチレンシートとの間に分解物残渣を含む気泡が発生していた。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離し、ポリスチレンシートのレーザー光入射面側の開口部周辺を観察すると、ポリスチレンの分解物残渣が多量に付着していた。

[0198] 実施例2

加工する材料として、シリコンウエハ(厚さ $100\mu\text{m}$ )を用いた。保護シートの基材としてシリコンゴムシート(厚さ $25\mu\text{m}$ 、吸光係数 $20.7\text{cm}^{-1}$ )を用いた以外は実施例1と同様の方法により保護シート付きシリコンウエハを作製した。

[0199] また、ポリエチレンからなる基材(厚さ $100\mu\text{m}$ )上に、前記アクリル系粘着剤溶液(1)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ $10\mu\text{m}$ )を形成して粘着シートを製造した。該粘着シートを前記保護シート付きシリコンウエハの裏面側に貼付けて、保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シート及びシリコンウエハは切断されていたが、粘着シートは切断されていなかった。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してシリコンウエハの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0200] 実施例3

保護シートの基材としてポリエチレンテレフタレートシート(厚さ $25\mu\text{m}$ 、吸光係数 $80\text{cm}^{-1}$ )を用いた以外は実施例2と同様の方法により保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シート及びシリコンウエハは切断されていたが、粘着シートは切断されていなかった。そして

、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してシリコンウエハの保護シート貼り合わせ面（レーザー光入射面側）のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物（付着物）は観察されなかった。

[0201] 比較例3

保護シートの基材としてエチレン-酢酸ビニル共重合体シート（厚さ $100\mu\text{m}$ 、吸光係数 $19\text{cm}^{-1}$ ）を用いた以外は実施例2と同様の方法により保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。

[0202] その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シートは切断されておらず、下層のシリコンウエハがレーザー加工されており、保護シートとシリコンウエハとの間に分解物残渣を含む気泡が発生していた。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離し、シリコンウエハのレーザー光入射面側の開口部周辺を観察すると、分解物残渣が多量に付着していた。

[0203] 上記実施例及び比較例から明らかなように、吸光係数比が1以上である保護シートを使用することにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる。また、金属系材料を加工する場合には、吸光係数が $20\text{cm}^{-1}$ 以上である基材を有する保護シートを用いることにより、分解物による金属系材料表面の汚染を効果的に抑制することができる。そして、その後の分解物除去工程を大幅に簡素化できるため、環境負荷低減に寄与できるだけでなく生産性の向上をも図ることができる。

[0204] （第5及び6の発明）

〔数平均分子量の測定〕

第1の発明と同様の方法で測定した。

[0205] 〔密度測定〕

ピクノメータと水を用いて保護シートに用いる基材及び被加工物の密度を測定した。

[0206] 実施例1

被加工物としてポリカーボネートシート（厚さ $100\mu\text{m}$ 、密度 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ ）を用いた。密度比が1以上になるように、ポリエチレンナフタレートからなる基材（厚さ $20\mu\text{m}$ 、密度 $1.36\text{g}/\text{cm}^3$ ）上に、紫外線により硬化可能なアクリル系粘着剤溶液（1）を塗

布、乾燥して粘着剤層(厚さ $10\mu\text{m}$ )を形成して保護シートを作製した。密度比は1.13であった。

[0207] なお、前記アクリル系粘着剤溶液(1)は以下の方法で調製した。ブチルアクリレート／エチルアクリレート／2-ヒドロキシエチルアクリレート／アクリル酸を重量比65／35／4／1で共重合させてなる数平均分子量70万のアクリル系ポリマー100重量部、光重合性化合物としてジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート90重量部、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(イルガキュア651)5重量部、及びポリイソシアネート化合物(日本ポリウレタン社製、コロネートL)2重量部をトルエン650重量部に加え、均一に溶解混合してアクリル系粘着剤溶液(1)を調製した。

[0208] 前記ポリカーボネートシートの片面に上記作製した保護シートをロールラミネーターにて貼り合わせて保護シート付きポリカーボネートシートを作製した。

[0209] そして、ガラスエポキシ樹脂製吸着板をのせたXYステージ上に、保護シート面を上にして保護シート付きポリカーボネートシートを配置した。波長355nm、平均出力5W、繰り返し周波数30kHzのYAGレーザーの第三高調波(355nm)を $f\theta$ レンズにより保護シート付きポリカーボネートシート表面に $25\mu\text{m}$ 径に集光して、ガルバノスキャナーによりレーザー光を20mm／秒の速度でスキャンして切断した。このとき、保護シート及びポリカーボネートシートが切断していることを確認した。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してポリカーボネートシートの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

#### [0210] 比較例1

実施例1において、ポリカーボネートシートの片面に保護シートを設けなかった以外は実施例1と同様の方法でポリカーボネートシートにレーザー加工を施した。その後、ポリカーボネートシートのレーザー光入射面側の加工周辺部を観察したところ、飛散した分解物残渣が多量に付着していた。

#### [0211] 比較例2

実施例1において、保護シートの基材としてポリノルボルネン系シート(厚さ $100\mu\text{m}$ 、密度 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ )を用いた以外は実施例1と同様の方法でポリカーボネートシ-

トにレーザー加工を施した。密度比は0.83であった。

[0212] その結果、保護シートは切断されておらず、下層のポリカーボネートシートがレーザー加工されており、保護シートとポリカーボネートシートとの間に分解物残渣を含む気泡が発生していた。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離し、ポリカーボネートシートのレーザー光入射面側の開口部周辺を観察すると、ポリカーボネートの分解物残渣が多量に付着していた。

[0213] 実施例2

被加工物としてポリスチレンシート(厚さ100 $\mu$ m、密度1.04g/cm<sup>3</sup>)を用いた。保護シートの基材としてポリイミドシート(厚さ20 $\mu$ m、密度1.5g/cm<sup>3</sup>)を用いた以外は実施例1と同様の方法により保護シート付きポリスチレンシートを作製した。密度比は1.44であった。また、ポリビニルアルコールからなる基材(厚さ75 $\mu$ m)上に、前記アクリル系粘着剤溶液(1)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ10 $\mu$ m)を形成して粘着シートを製造した。該粘着シートを前記保護シート付きポリスチレンシートの裏面側に貼付けて、保護・粘着シート付きポリスチレンシートを作製した。その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シート及びポリスチレンシートは切断されていたが、粘着シートは切断されていなかった。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してポリスチレンシートの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0214] 実施例3

ポリスチレンシートの代わりに、シリコンウエハ(厚さ100 $\mu$ m)を用いた以外は実施例2と同様の方法により保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シート及びシリコンウエハは切断されていたが、粘着シートは切断されていなかった。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してシリコンウエハの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0215] 比較例3

保護シートの基材としてポリノルボルネン系シート(厚さ $100\mu\text{m}$ 、密度 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ )を用いた以外は実施例3と同様の方法により保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。

[0216] その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シートは切断されておらず、下層のシリコンウエハがレーザー加工されており、保護シートとシリコンウエハとの間に分解物残渣を含む気泡が発生していた。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離し、シリコンウエハのレーザー光入射面側の開口部周辺を観察すると、分解物残渣が多量に付着していた。

[0217] 上記実施例及び比較例から明らかなように、密度比が1以上である保護シート、又は密度が $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である基材を有する保護シートを使用することにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる。そして、その後の分解物除去工程を大幅に簡素化できるため、環境負荷低減に寄与できるだけでなく生産性の向上をも図ることができる。

[0218] (第7及び8の発明)

〔数平均分子量の測定〕

第1の発明と同様の方法で測定した。

[0219] 〔引張強度の測定〕

使用した保護フィルム及び被加工物の引張強度は、テンシロン(島津オートグラフAGS50-D)を用いて測定した。測定条件は下記の通りである。

引張速度:  $20\text{mm}/\text{min}$

チャック間距離:  $100\text{mm}$

サンプル幅:  $10\text{mm}$

実施例1

被加工物としてポリスチレンシート(厚さ $100\mu\text{m}$ 、引張強度 $44\text{MPa}$ )を用いた。引張強度比が1以上になるように、ポリエチレンナフタレートからなる基材(厚さ $50\mu\text{m}$ )上に、紫外線により硬化可能なアクリル系粘着剤溶液(1)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ $10\mu\text{m}$ )を形成して保護シート(引張強度 $282\text{MPa}$ )を作製した。引張強度比は6.4であった。

[0220] なお、前記アクリル系粘着剤溶液(1)は以下の方法で調製した。ブチルアクリレート／エチルアクリレート／2-ヒドロキシエチルアクリレート／アクリル酸を重量比65／35／4／1で共重合させてなる数平均分子量70万のアクリル系ポリマー100重量部、光重合性化合物としてジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート90重量部、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(イルガキュア651)5重量部、及びポリイソシアネート化合物(日本ポリウレタン社製、コロネートL)2重量部をトルエン650重量部に加え、均一に溶解混合してアクリル系粘着剤溶液(1)を調製した。

[0221] 前記ポリスチレンシートの片面に上記作製した保護シートをロールラミネーターにて貼り合わせて保護シート付きポリスチレンシートを作製した。

[0222] そして、ガラスエポキシ樹脂製吸着板をのせたXYステージ上に、保護シート面を上にして保護シート付きポリスチレンシートを配置した。波長355nm、平均出力5W、繰返し周波数30kHzのYAGレーザーの第三高調波(355nm)をf $\theta$ レンズにより保護シート付きポリスチレンシート表面に25 $\mu$ m径に集光して、ガルバノスキャナーによりレーザー光を20mm／秒の速度でスキャンして切断した。このとき、保護シート及びポリスチレンシートが切断していることを確認した。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してポリスチレンシートの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

#### [0223] 比較例1

実施例1において、ポリスチレンシートの片面に保護シートを設けなかった以外は実施例1と同様の方法でポリスチレンシートにレーザー加工を施した。その後、ポリスチレンシートのレーザー光入射面側の加工周辺部を観察したところ、飛散した分解物残渣が多量に付着していた。

#### [0224] 比較例2

実施例1において、保護シートの基材としてエチレン-酢酸ビニル共重合体シート(厚さ100 $\mu$ m)を用いた以外は実施例1と同様の方法でポリスチレンシートにレーザー加工を施した。なお、保護シートの引張強度は17MPaであり、引張強度比は0.4であった。その結果、保護シートは切断されておらず、下層のポリスチレンシートがレ



ーザー加工されており、保護シートとポリスチレンシートとの間に分解物残渣を含む気泡が発生していた。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離し、ポリスチレンシートのレーザー光入射面側の開口部周辺を観察すると、ポリスチレンの分解物残渣が多量に付着していた。

[0225] 実施例2

加工する材料としてシリコンウエハ(厚さ100  $\mu$  m)を用いた。保護シートの基材としてポリイミドシート(厚さ25  $\mu$  m)を用いた以外は実施例1と同様の方法により保護シート付きシリコンウエハを作製した。前記保護フィルムの引張強度は340MPaであった。

[0226] また、ポリエチレンからなる基材(厚さ100  $\mu$  m)上に、前記アクリル系粘着剤溶液(1)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ10  $\mu$  m)を形成して粘着シートを製造した。該粘着シートを前記保護シート付きシリコンウエハの裏面側に貼付けて、保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シート及びシリコンウエハは切断されていたが、粘着シートは切断されていなかった。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してシリコンウエハの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0227] 実施例3

保護シートの基材としてポリエチレンテレフタレートシート(厚さ25  $\mu$  m)を用いた以外は実施例2と同様の方法により保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。前記保護フィルムの引張強度は140MPaであった。その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シート及びシリコンウエハは切断されていたが、粘着シートは切断されていなかった。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してシリコンウエハの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0228] 比較例3

保護シートの基材としてエチレン-酢酸ビニル共重合体シート(厚さ100  $\mu$  m)を用

いた以外は実施例2と同様の方法により保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。前記保護シートの引張強度は17MPaであった。その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シートは切断されておらず、下層のシリコンウエハがレーザー加工されており、保護シートとシリコンウエハとの間に分解物残渣を含む気泡が発生していた。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離し、シリコンウエハのレーザー光入射面側の開口部周辺を観察すると、分解物残渣が多量に付着していた。

[0229] 上記実施例及び比較例から明らかなように、引張強度比が1以上である保護シート（又は引張強度が100MPa以上である保護シート）を選択して使用することにより、分解物による被加工物（又は金属系材料）表面の汚染を効果的に抑制することができる。そして、その後の分解物除去工程を大幅に簡素化できるため、環境負荷低減に寄与できるだけでなく生産性の向上をも図ることができる。

[0230] （第9の発明）

〔数平均分子量の測定〕

第1の発明と同様の方法で測定した。

[0231] 〔比熱測定〕

熱分析システム（セイコーインスツルメンツ社製、DSC EXSTAR6000）を用いて保護シートに用いる基材及び被加工物の比熱を測定した。昇温速度10℃/minで測定し、空容器、サンプル、及びリファレンス（水）の3つのDSC曲線を求めた。そして、下記式により比熱を求めた。

$$Cps = (Ys / Yr) \times (Mr / Ms) \times Cpr$$

Cps: サンプルの比熱

Cpr: リファレンスの比熱（水: 4. 2J / (g・K)）

Ys: サンプルと空容器のDSC曲線差

Yr: リファレンスと空容器のDSC曲線差

Ms: サンプルの質量

Mr: リファレンスの質量

実施例1

被加工物としてポリイミドシート(厚さ $100\mu\text{m}$ 、比熱 $1.1\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ )を用いた。比熱比が1未満になるように、ポリエチレンナフタレートからなる基材(厚さ $50\mu\text{m}$ 、比熱 $0.75\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ )上に、紫外線により硬化可能なアクリル系粘着剤溶液(1)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ $10\mu\text{m}$ )を形成して保護シートを作製した。比熱比は0.68であった。

[0232] なお、前記アクリル系粘着剤溶液(1)は以下の方法で調製した。ブチルアクリレート／エチルアクリレート／2-ヒドロキシエチルアクリレート／アクリル酸を重量比65／35／4／1で共重合させてなる数平均分子量70万のアクリル系ポリマー100重量部、光重合性化合物としてジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート90重量部、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(イルガキュア651)5重量部、及びポリイソシアネート化合物(日本ポリウレタン社製、コロネートL)2重量部をトルエン650重量部に加え、均一に溶解混合してアクリル系粘着剤溶液(1)を調製した。

[0233] 前記ポリイミドシートの片面に上記作製した保護シートをロールラミネーターにて貼り合わせて保護シート付きポリイミドシートを作製した。

[0234] そして、ガラスエポキシ樹脂製吸着板をのせたXYステージ上に、保護シート面を上にして保護シート付きポリイミドシートを配置した。波長 $355\text{nm}$ 、平均出力 $5\text{W}$ 、繰り返し周波数 $30\text{kHz}$ のYAGレーザーの第三高調波( $355\text{nm}$ )を $f\theta$ レンズにより保護シート付きポリイミドシート表面に $25\mu\text{m}$ 径に集光して、ガルバノスキャナーによりレーザー光を $20\text{mm}/\text{秒}$ の速度でスキャンして切断した。このとき、保護シート及びポリイミドシートが切断していることを確認した。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してポリイミドシートの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0235] 比較例1

実施例1において、ポリイミドシートの片面に保護シートを設けなかった以外は実施例1と同様の方法でポリイミドシートにレーザー加工を施した。その後、ポリイミドシートのレーザー光入射面側の加工周辺部を観察したところ、飛散した分解物残渣が多量に付着していた。

## [0236] 比較例2

実施例1において、保護シートの基材としてエチレン-酢酸ビニル共重合体シート(厚さ $100\mu\text{m}$ 、比熱 $2.2\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ )を用いた以外は実施例1と同様の方法でポリイミドシートにレーザー加工を施した。比熱比は $2.0$ であった。

[0237] その結果、保護シートは切断されておらず、下層のポリイミドシートがレーザー加工されており、保護シートとポリイミドシートとの間に分解物残渣を含む気泡が発生していた。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離し、ポリイミドシートのレーザー光入射面側の開口部周辺を観察すると、ポリイミドの分解物残渣が多量に付着していた。

## [0238] 実施例2

被加工物としてシリコンウエハ(厚さ $100\mu\text{m}$ 、比熱 $0.77\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ )を用いた以外は実施例1と同様の方法により保護シート付きシリコンウエハを作製した。比熱比は $0.97$ であった。

[0239] また、ポリエチレンからなる基材(厚さ $100\mu\text{m}$ )上に、前記アクリル系粘着剤溶液(1)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ $10\mu\text{m}$ )を形成して粘着シートを製造した。該粘着シートを前記保護シート付きシリコンウエハの裏面側に貼付けて、保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シート及びシリコンウエハは切断されていたが、粘着シートは切断されていなかった。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してシリコンウエハの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

## [0240] 実施例3

比熱比が $1$ 未満になるように、保護シートの基材としてポリウレタンシート(厚さ $25\mu\text{m}$ 、 $0.48\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ )を用いた以外は実施例2と同様の方法により保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。比熱比は $0.62$ であった。その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シート及びシリコンウエハは切断されていたが、粘着シートは切断されていなかった。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してシリコンウエハの保護シート貼り合わせ

面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0241] 上記実施例及び比較例から明らかなように、比熱比が1未満である保護シートを使用することにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる。そして、その後の分解物除去工程を大幅に簡素化できるため、環境負荷低減に寄与できるだけでなく生産性の向上をも図ることができる。

[0242] (第10及び11の発明)

[数平均分子量の測定]

第1の発明と同様の方法で測定した。

[0243] [屈折率の測定]

使用した基材及び有機系被加工物の屈折率は、アッベ屈折計(ATAGO製、DR-M4)を用いて測定した。測定波長は546nmである。

[0244] 実施例1

被加工物としてポリプロピレンシート(厚さ60 $\mu$ m、屈折率1.51)を用いた。ポリスチレンからなる基材(厚さ20 $\mu$ m、屈折率1.59)上に、紫外線により硬化可能なアクリル系粘着剤溶液(1)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ10 $\mu$ m)を形成して保護シートを作製した。屈折率比は1.05であった。

[0245] なお、前記アクリル系粘着剤溶液(1)は以下の方法で調製した。ブチルアクリレート／エチルアクリレート／2-ヒドロキシエチルアクリレート／アクリル酸を重量比60／40／4／1で共重合させてなる数平均分子量80万のアクリル系ポリマー100重量部、光重合性化合物としてジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート90重量部、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(イルガキュア651)5重量部、及びポリイソシアネート化合物(日本ポリウレタン社製、コロネートL)2重量部をトルエン650重量部に加え、均一に溶解混合してアクリル系粘着剤溶液(1)を調製した。

[0246] 前記ポリプロピレンシートの片面に上記作製した保護シートをロールラミネーターにて貼り合わせて保護シート付きポリプロピレンシートを作製した。

[0247] そして、ガラスエポキシ樹脂製吸着板をのせたXYステージ上に、保護シート面を上にして保護シート付きポリプロピレンシートを配置した。波長355nm、平均出力5W、

繰り返し周波数30kHzのYAGレーザーの第三高調波(355nm)をf $\theta$ レンズにより保護シート付きポリプロピレンシート表面に25 $\mu$ m径に集光して、ガルバノスキャナーによりレーザー光を20mm/秒の速度でスキャンして切断した。このとき、保護シート及びポリプロピレンシートが切断していることを確認した。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してポリプロピレンシートの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0248] 比較例1

実施例1において、ポリプロピレンシートの片面に保護シートを設けなかった以外は実施例1と同様の方法でポリプロピレンシートにレーザー加工を施した。その後、ポリプロピレンシートのレーザー光入射面側の加工周辺部を観察したところ、飛散した分解物残渣が多量に付着していた。

[0249] 比較例2

実施例1において、保護シートの基材としてポリメチルペンテンシート(厚さ100 $\mu$ m、屈折率1.46)を用いた以外は実施例1と同様の方法でポリプロピレンシートにレーザー加工を施した。屈折率比は0.97であった。その結果、保護シートは切断されておらず、下層のポリプロピレンシートがレーザー加工されており、保護シートとポリプロピレンシートとの間に分解物残渣を含む気泡が発生していた。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離し、ポリプロピレンシートのレーザー光入射面側の開口部周辺を観察すると、ポリプロピレンの分解物残渣が多量に付着していた。

[0250] 実施例2

被加工物としてポリカーボネートシート(厚さ100 $\mu$ m、屈折率1.59)を用いた。保護シートの基材としてポリエチレンテレフタレートシート(厚さ20 $\mu$ m、屈折率1.66)を用いた以外は実施例1と同様の方法により保護シート付きポリカーボネートシートを作製した。屈折率比は1.04であった。

[0251] また、ポリエチレンからなる基材(厚さ100 $\mu$ m)上に、前記アクリル系粘着剤溶液(1)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ10 $\mu$ m)を形成して粘着シートを製造した。該粘

着シートを前記保護シート付きポリカーボネートシートの裏面側に貼付けて、保護・粘着シート付きポリカーボネートシートを作製した。その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シート及びポリカーボネートシートは切断されていたが、粘着シートは切断されていなかった。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してポリカーボネートシートの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0252] 実施例3

ポリカーボネートシートの代わりに、シリコンウエハ(厚さ100  $\mu$ m)を用いた以外は実施例2と同様の方法により保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シート及びシリコンウエハは切断されていたが、粘着シートは切断されていなかった。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してシリコンウエハの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0253] 比較例3

保護シートの基材としてポリプロピレンシート(厚さ60  $\mu$ m、屈折率1.51)を用いた以外は実施例3と同様の方法により保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シートは切断されておらず、下層のシリコンウエハがレーザー加工されており、保護シートとシリコンウエハとの間に分解物残渣を含む気泡が発生していた。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離し、シリコンウエハのレーザー光入射面側の開口部周辺を観察すると、分解物残渣が多量に付着していた。

[0254] 上記実施例及び比較例から明らかなように、屈折率比が1以上である保護シート、又は波長546nmにおける屈折率が1.53以上である基材を有する保護シートを使用することにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる。そして、その後の分解物除去工程を大幅に簡素化できるため、環境負荷低減に寄与できるだけでなく生産性の向上をも図ることができる。

[0255] (第12及び13の発明)

[数平均分子量の測定]

第1の発明と同様の方法で測定した。

[0256] 実施例1

被加工物としてポリカーボネートシート(厚さ100  $\mu$ m、総結合エネルギーB:720kJ/mol)を用いた。

[0257] 総結合エネルギー比が1未満になるように、ポリエチレンナフタレートからなる基材(厚さ50  $\mu$ m、総結合エネルギーA:692kJ/mol)上に、紫外線により硬化可能なアクリル系粘着剤溶液(1)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ10  $\mu$ m)を形成して保護シートを作製した。総結合エネルギー比は0.96であった。

[0258] なお、前記アクリル系粘着剤溶液(1)は以下の方法で調製した。ブチルアクリレート/エチルアクリレート/2-ヒドロキシエチルアクリレート/アクリル酸を重量比65/35/4/1で共重合させてなる数平均分子量70万のアクリル系ポリマー100重量部、光重合性化合物としてジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート90重量部、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(イルガキュア651)5重量部、及びポリイソシアネート化合物(日本ポリウレタン社製、コロネートL)2重量部をトルエン650重量部に加え、均一に溶解混合してアクリル系粘着剤溶液(1)を調製した。

[0259] 前記ポリカーボネートシートの片面に上記作製した保護シートをロールラミネーターにて貼り合わせて保護シート付きポリカーボネートシートを作製した。

[0260] そして、ガラスエポキシ樹脂製吸着板をのせたXYステージ上に、保護シート面を上にして保護シート付きポリカーボネートシートを配置した。波長355nm、平均出力5W、繰り返し周波数30kHzのYAGレーザーの第三高調波(355nm)をf $\theta$ レンズにより保護シート付きポリカーボネートシート表面に25  $\mu$ m径に集光して、ガルバノスキャナーによりレーザー光を20mm/秒の速度でスキャンして切断した。このとき、保護シート及びポリカーボネートシートが切断していることを確認した。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してポリカーボネートシートの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。



## [0261] 比較例1

実施例1において、ポリカーボネートシートの片面に保護シートを設けなかった以外は実施例1と同様の方法でポリカーボネートシートにレーザー加工を施した。その後、ポリカーボネートシートのレーザー光入射面側の加工周辺部を観察したところ、飛散した分解物残渣が多量に付着していた。

## [0262] 比較例2

実施例1において、保護シートの基材としてエチレン-酢酸ビニル共重合体シート(厚さ100  $\mu$  m、総結合エネルギーA:962kJ/mol)を用いた以外は実施例1と同様の方法でポリカーボネートシートにレーザー加工を施した。総結合エネルギー比は1.34であった。その結果、保護シートは切断されておらず、下層のポリカーボネートシートがレーザー加工されており、保護シートとポリカーボネートシートとの間に分解物残渣を含む気泡が発生していた。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離し、ポリカーボネートシートのレーザー光入射面側の開口部周辺を観察すると、ポリカーボネートの分解物残渣が多量に付着していた。

## [0263] 実施例2

加工する材料として、シリコンウエハ(厚さ100  $\mu$  m)を用いた以外は実施例1と同様の方法で保護シート付きシリコンウエハを作製した。

[0264] また、ポリエチレンからなる基材(厚さ100  $\mu$  m)上に、前記アクリル系粘着剤溶液(1)を塗布、乾燥して粘着剤層(厚さ10  $\mu$  m)を形成して粘着シートを製造した。該粘着シートを前記保護シート付きシリコンウエハの裏面側に貼付けて、保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。

[0265] その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シート及びシリコンウエハは切断されていたが、粘着シートは切断されていなかった。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してシリコンウエハの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

## [0266] 実施例3

保護シートの基材としてポリエチレンテレフタレートシート(厚さ $25\mu\text{m}$ 、総結合エネルギー $A:692\text{kJ/mol}$ )を用いた以外は実施例2と同様の方法により保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。

[0267] その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シート及びシリコンウエハは切断されていたが、粘着シートは切断されていなかった。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離してシリコンウエハの保護シート貼り合わせ面(レーザー光入射面側)のレーザー加工周辺部を観察したところ、分解物(付着物)は観察されなかった。

[0268] 比較例3

保護シートの基材としてエチレン-酢酸ビニル共重合体シート(厚さ $100\mu\text{m}$ 、総結合エネルギー $A:962\text{kJ/mol}$ )を用いた以外は実施例2と同様の方法により保護・粘着シート付きシリコンウエハを作製した。

[0269] その後、実施例1と同様の方法で切断加工をしたところ、保護シートは切断されておらず、下層のシリコンウエハがレーザー加工されており、保護シートとシリコンウエハとの間に分解物残渣を含む気泡が発生していた。そして、保護シートに紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた。その後、保護シートを剥離し、シリコンウエハのレーザー光入射面側の開口部周辺を観察すると、分解物残渣が多量に付着していた。

[0270] 上記実施例及び比較例から明らかなように、総結合エネルギー比が1未満である保護シート、又は総結合エネルギー $A$ が $800\text{kJ/mol}$ 未満である基材を有する保護シートを選択して使用することにより、分解物による被加工物表面の汚染を効果的に抑制することができる。そして、その後の分解物除去工程を大幅に簡素化できるため、環境負荷低減に寄与できるだけでなく生産性の向上をも図ることができる。

[0271] 産業上の利用可能性

本発明のレーザー加工用保護シートは、レーザー光の紫外吸収アブレーションにより被加工物を加工する際に使用するものである。また本発明は、各種被加工物に、レーザー光の紫外吸収アブレーションにより切断、孔あけ、マーキング、溝加工、スクライビング加工、又はトリミング加工などの形状加工を施すことによって得られるレーザー加工品の製造方法に関する。

## 請求の範囲

- [1] レーザー光の紫外吸収アブレーションにより被加工物を加工する際に、被加工物のレーザー光入射面側に設けられるレーザー加工用保護シート。
- [2] レーザー光吸収領域における光透過率が50%未満である請求項1記載のレーザー加工用保護シート。
- [3] 前記保護シートは、基材上に粘着剤層が設けられているものである請求項1又は2記載のレーザー加工用保護シート。
- [4] 前記基材が、芳香族系ポリマーを含有してなるものである請求項3記載のレーザー加工用保護シート。
- [5] 前記芳香族系ポリマーを構成する繰り返し単位中の芳香環の重量比が41重量%以上である請求項4記載のレーザー加工用保護シート。
- [6] レーザー光の紫外吸収アブレーションにより被加工物を加工する際に使用するレーザー加工用保護シートであり、前記保護シートは、基材上に少なくとも粘着剤層が設けられているものであり、かつ基材のエッチング率(エッチング速度/エネルギーフルエンス)が $0.4[(\mu\text{m}/\text{pulse})/(\text{J}/\text{cm}^2)]$ 以上であることを特徴とするレーザー加工用保護シート。
- [7] 前記基材が、芳香族系ポリマー又はシリコン系ゴムを含有してなるものである請求項6記載のレーザー加工用保護シート。
- [8] 被加工物のレーザー光入射面側に請求項1〜7のいずれかに記載のレーザー加工用保護シートを設置する工程(1)、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び被加工物を加工する工程(2)、レーザー加工用保護シートを加工後の被加工物から剥離する工程(3)を含むレーザー加工品の製造方法。
- [9] 前記被加工物が、シート材料、回路基板、半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、金属基板、半導体レーザーの発光あるいは受光素子基板、MEMS基板、又は半導体パッケージである請求項8記載のレーザー加工品の製造方法。
- [10] 基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ使用する被加工物の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数に対する前記基材の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数(吸光係数比=レーザー加工用保護シートの基材の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数/

使用する被加工物の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数)が1以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、前記被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法。

- [11] 基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ前記基材の紫外領域波長 $\lambda$ における吸光係数が $20\text{cm}^{-1}$ 以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、金属系材料のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び金属系材料を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の金属系材料から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法。
- [12] 前記紫外領域波長 $\lambda$ が355nmである請求項10又は11記載のレーザー加工品の製造方法。
- [13] 基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ使用する被加工物の密度に対する前記基材の密度(密度比=レーザー加工用保護シートの基材の密度/使用する被加工物の密度)が1以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、前記被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法。
- [14] 基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ前記基材の密度が $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、金属系材料のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び金属系材料を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の金属系材料から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法。
- [15] 基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ使用する被加工物の引張強度に対するレーザー加工用保護シートの引張強度(引張強度比=レーザー加工用保護シートの引張強度/使用する被加工物の引張強度)が1以上であるレーザー加工用保

護シートを使用し、前記被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び被加工物を加工する工程、及びレーザー加工用保護シートを加工後の被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法。

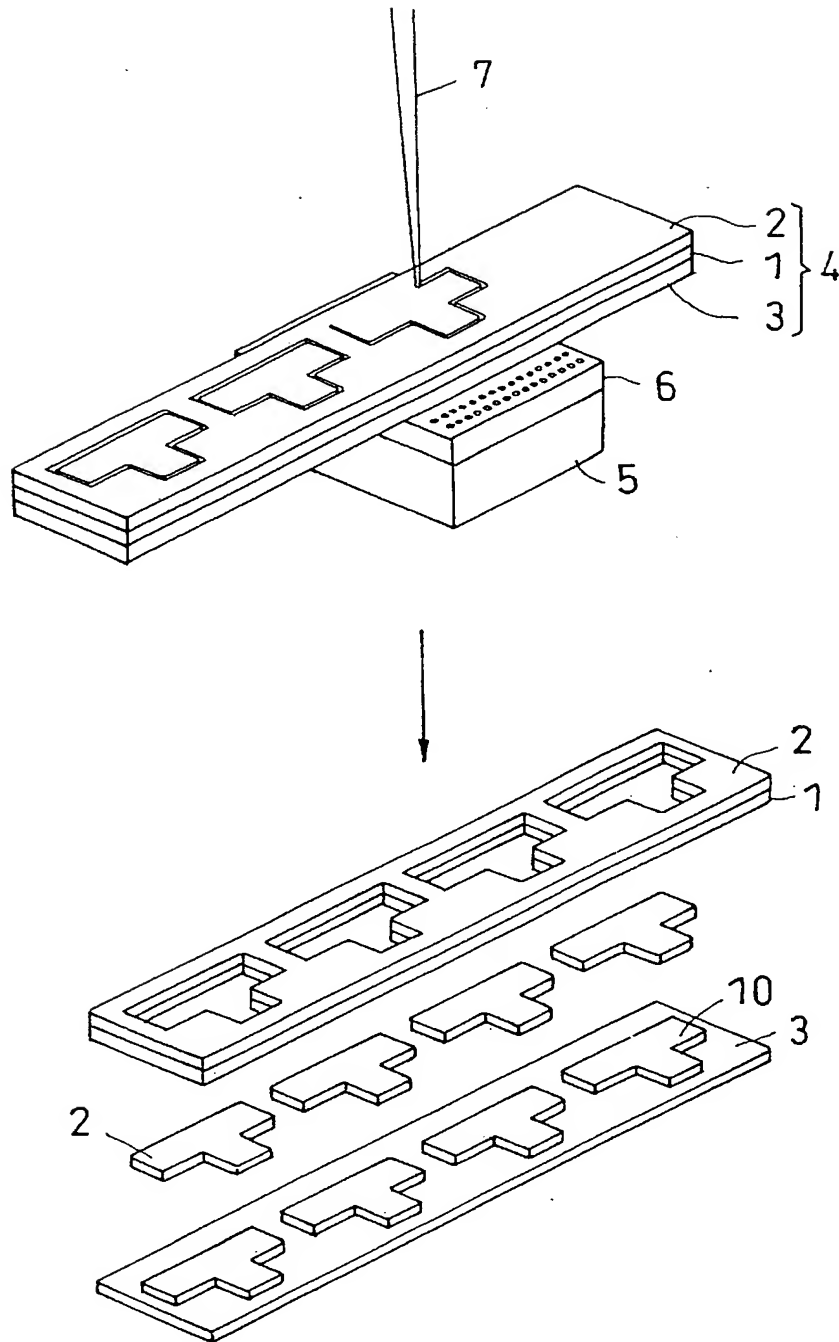
- [16] 基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ引張強度が100MPa以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、金属系材料のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び金属系材料を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の金属系材料から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法。
- [17] 基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ使用する被加工物の比熱に対する前記基材の比熱(比熱比=レーザー加工用保護シートの基材の比熱/使用する被加工物の比熱)が1未満であるレーザー加工用保護シートを使用し、前記被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法。
- [18] 前記被加工物が、シート材料、回路基板、半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、金属基板、半導体レーザーの発光あるいは受光素子基板、MEMS基板、又は半導体パッケージである請求項10、13、15又は17記載のレーザー加工品の製造方法。
- [19] 前記金属系材料が、半導体ウエハ又は金属基板である請求項11、14又は16記載のレーザー加工品の製造方法。
- [20] 基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ使用する有機系被加工物の波長546nmにおける屈折率に対する前記基材の波長546nmにおける屈折率(屈折率比=レーザー加工用保護シートの基材の波長546nmにおける屈折率/使用する有機系被加工物の波長546nmにおける屈折率)が1以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、前記有機系被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シ

ート及び有機系被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の有機系被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法。

- [21] 基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ前記基材の波長546nmにおける屈折率が1.53以上であるレーザー加工用保護シートを使用し、無機系被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び無機系被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の無機系被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法。
- [22] 基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ総結合エネルギー比(総結合エネルギー比＝基材を構成する樹脂成分中のある1つの炭素原子と、該炭素原子に結合する他の原子との結合エネルギーの合計値のうちで最小値である総結合エネルギーA／使用する有機系被加工物を構成する原料成分中のある1つの炭素原子と、該炭素原子に結合する他の原子との結合エネルギーの合計値のうちで最小値である総結合エネルギーB)が1未満であるレーザー加工用保護シートを使用し、前記有機系被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び有機系被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の有機系被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法。
- [23] 基材上に少なくとも粘着剤層を有しており、かつ前記基材を構成する樹脂成分中のある1つの炭素原子と、該炭素原子に結合する他の原子との結合エネルギーの合計値のうちで最小値である総結合エネルギーAが800kJ/mol未満であるレーザー加工用保護シートを使用し、無機系被加工物のレーザー光入射面側に該レーザー加工用保護シートの粘着剤層を貼付する工程、レーザー光を照射してレーザー加工用保護シート及び無機系被加工物を加工する工程、レーザー加工用保護シートを加工後の無機系被加工物から剥離する工程を含むレーザー加工品の製造方法。
- [24] 前記無機系被加工物が、回路基板、半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、金属基板、半導体レーザーの発光あるいは受光素子基板、MEMS基板、又は半導体パッケージである請求項21又は23記載のレーザー加工品の製造方法。

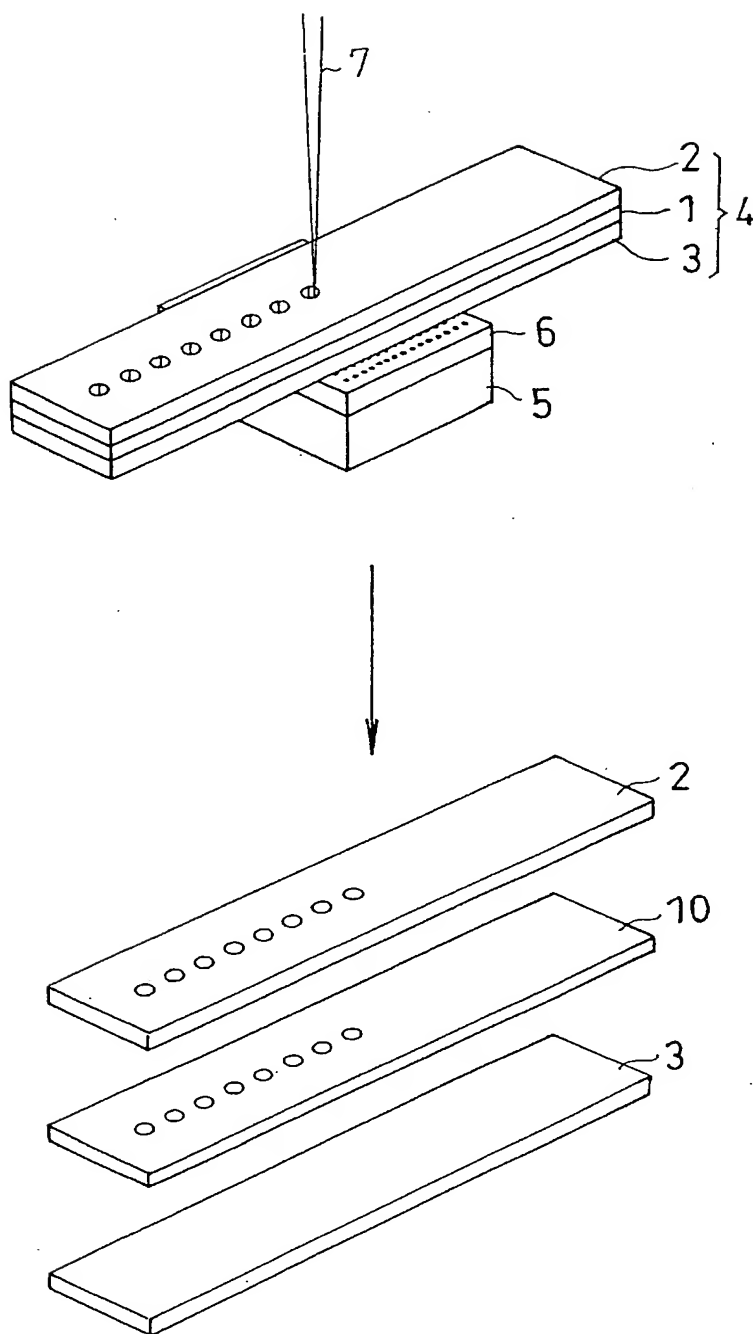
- [25] 前記基材は、芳香族系ポリマー又はシリコン系ゴムを含有する請求項10～24のいずれかに記載のレーザー加工品の製造方法。
- [26] 前記加工が、切断又は孔あけである請求項10～25のいずれかに記載のレーザー加工品の製造方法。
- [27] 請求項10～26のいずれかに記載のレーザー加工品の製造方法に用いられるレーザー加工用保護シート。

[図1]

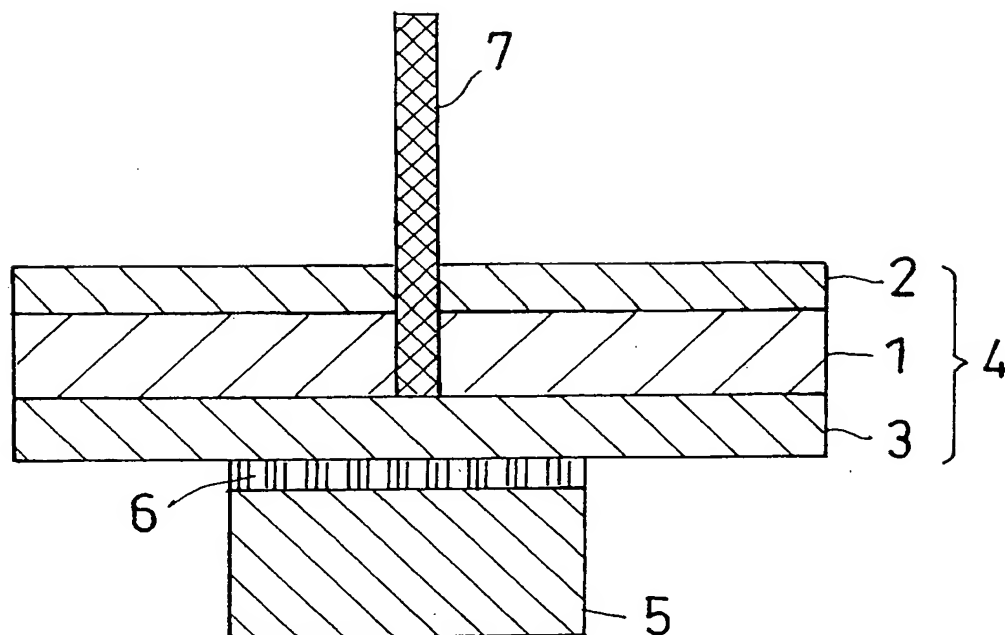




[図2]



[図3]



[図4]

